

SÉRIE A, N° 247.
N° D'ORDRE
874.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR, ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. BROCHET,

Chef des Travaux pratiques à l'École de Physique et Chimie
industrielles.

1^{re} THÈSE. — ACTION DU CHLORE SUR LES ALCOOLS DE LA SÉRIE
GRASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 avril 1896, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE,

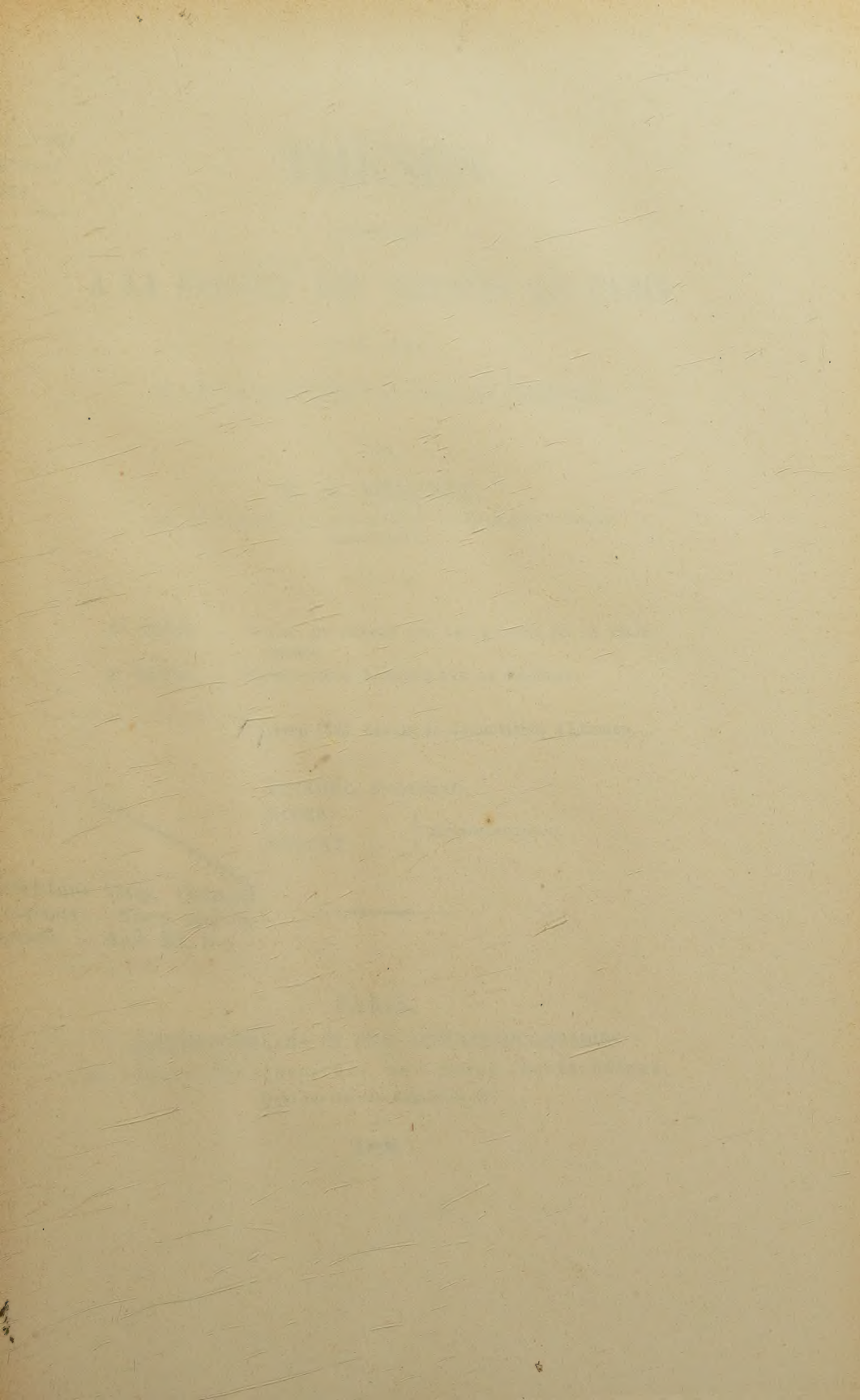
PELLAT.

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. BROCHET,

Chef des Travaux pratiques à l'École de Physique et Chimie
industrielles.

1^{re} THÈSE. — ACTION DU CHLORE SUR LES ALCOOLS DE LA SÉRIE
GRASSE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11, avril 1896, devant la Commission d'Examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*

DITTE,

PELLAT,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1896

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

MM.		
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	JOLY.....	Chimie.
	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR P. SCHÜTZENBERGER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET CHIMIE
INDUSTRIELLES,

ET

MONSIEUR A. ÉTARD,

PROFESSEUR
A L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET CHIMIE INDUSTRIELLES.

Leur élève reconnaissant et dévoué.

A. BROCHET.

PREMIÈRE THÈSE.

ACTION DU CHLORE

SUR LES

ALCOOLS DE LA SÉRIE GRASSE.

INTRODUCTION.

Une science aussi vaste que la Chimie, surtout lorsque l'on considère les progrès énormes accomplis dans ces derniers temps, ne peut manquer de présenter des lacunes; certaines questions semblant avoir été oubliées ou tout au moins laissées de côté. Mais il y a lieu d'être étonné, et avec juste raison, lorsque l'on voit certains produits, peut-être les plus répandus dans les laboratoires, tels que les alcools, n'ayant pas été soumis à l'action du chlore, cet agent qui, par ses modes d'action variés, a donné naissance à de si nombreuses séries de composés intéressants.

Certes, l'action du chlore sur l'alcool éthylique a été travaillée; depuis le Mémoire de Thénard *Sur les produits qui résultent de l'action de l'acide muriatique oxygéné sur l'alcool*, etc., un grand nombre de savants ont attaché leur nom à ce sujet; parmi eux, je citerai Liebig, Dumas, Regnault, Malagutti, Lieben, etc; après de tels noms, il semble que la question soit close et qu'il n'y ait plus rien à faire, les quelques travaux que l'on pourrait ajouter ayant trait plutôt à des questions de détails.

Mais il n'en est plus de même avec les autres alcools, et l'on peut dire qu'aucun travail complet n'a été fait dans cette voie. L'étude de l'action du chlore sur l'alcool méthylique a été entreprise par Bouis et Cloëz; mais à cette

époque, ils ne possédaient qu'un *esprit de bois* impur, et obtinrent de mauvais résultats.

M. Boquillon a fait réagir le chlore sur l'alcool isobutylique et MM. Spring et Tart sur l'alcool propylique normal, mais ces auteurs ont opéré dans des conditions défavorables; ils n'avaient d'autre but, d'ailleurs, les derniers notamment, que de préparer les dérivés analogues au chloral.

Il y avait donc beaucoup à faire, et c'eût été trop de vouloir embrasser, d'un seul coup, l'histoire complète de la chloruration des alcools de la série grasse; je me proposai donc d'étudier non pas à fond cette question, mais d'examiner ce qui se passe dès le début de l'action du chlore sur les différents alcools de la série grasse: primaires, secondaires et tertiaires, de rechercher, en un mot, les lois de la chloruration de ces alcools dans différentes conditions.

Quant aux produits obtenus, je me suis contenté de les préparer dans le plus grand état de pureté possible, afin de pouvoir déterminer leurs principales constantes physiques et établir leur formule de constitution; ce sujet peut donc encore prêter à de nombreuses recherches, et je me propose de continuer l'étude des deux composés les plus intéressants que j'ai préparés: l'aldéhyde chloropropionique α et l'aldéhyde chlorisobutyrique α .

Je ne pouvais m'adresser, dès le début de ce travail, à n'importe quel alcool; j'ai choisi l'isobutylique pour les raisons suivantes:

1° On le trouve facilement dans l'industrie et dans un grand état de pureté;

2° Il possède une constitution toute spéciale, le carbone tertiaire permettant facilement de rompre la molécule et de déterminer ainsi la constitution des corps obtenus;

3° Il ne s'éthérifie pas au contact de l'acide chlorhydrique, ce qui simplifie la réaction et permet d'obtenir ainsi de meilleurs rendements.

Pour ces raisons, j'ai recherché quel était l'action du chlore sur cet alcool, j'ai étendu cette étude aux autres alcools primaires de la série grasse, puis aux alcools secondaires et tertiaires les plus connus.

Ces recherches ont été commencées en 1891. A cette époque, M. Etard, poursuivant ses recherches sur l'action du brome sur les alcools, m'engagea à entreprendre l'étude parallèle avec le chlore. Les conseils que cet excellent maître n'a cessé depuis de me prodiguer avec tant de bienveillance me font un devoir de le remercier d'une façon toute spéciale.

Je dois également adresser mes respectueux remerciements à M. Schützenberger, Directeur de l'École de Physique et de Chimie industrielles, à laquelle est annexé le laboratoire d'Études et de Recherches où j'ai exécuté la partie la plus importante de ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

ALCOOLS PRIMAIRES.

CHAPITRE PREMIER.

ALCOOL MÉTHYLIQUE.

En 1847, Bouis (1) fit réagir le chlore sur l'esprit de bois; il obtint une série de produits parmi lesquels il identifia les acétones tri et tétrachlorées. Le composé qu'il obtint en premier et auquel il donna le nom de *chloromé-sitate de méthylène* était solide et imprégné d'une huile présentant à peu près la même composition.

Il importe de remarquer que Bouis semble avoir entrevu

(1) BOUIS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXI, p. 111.

le méthylal dans ces réactions, mais sans l'avoir isolé; il admet en effet sa formation aux dépens de l'alcool méthylique, par l'action du chlore, lequel, continuant à réagir, transforme ce méthylal en chloromésitate de méthylène, avec dégagement d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique.

En 1861, S. Cloëz ⁽¹⁾, par l'action du chlore et du brome sur ce même esprit de bois, arriva à deux corps solides qu'il désigna sous le nom de *parachloralide* et de *parabromalide*; il identifia ce dernier composé avec le bromoxaforme que Cahours ⁽²⁾ avait obtenu en faisant réagir le brome sur les citrates alcalins et vit, dans ces produits, l'acétate de méthyle pentachloré et l'acétate de méthyle pentabromé.

Steiner ⁽³⁾, qui avait obtenu du bromoxaforme par l'action du brome sur l'acétate de méthyle à 150°, confirma cette hypothèse.

Par contre, Staedler ⁽⁴⁾, en traitant diverses substances organiques, notamment l'acide citrique, l'acétone, etc., par un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique, obtint de l'acétone pentachlorée C^3HCl^5O et émit l'hypothèse que l'alcool méthylique employé par Bouis renfermait de l'acétone.

Enfin, en 1864, Mulder ⁽⁵⁾ admit l'identification du bromoxaforme avec l'acétone pentabromée.

La question de l'action des halogènes sur l'alcool méthylique était donc assez confuse et la nature des corps obtenus fort mal élucidée.

En 1874, M. Grimaux ⁽⁶⁾ éclaircit la partie de ces re-

⁽¹⁾ S. CLOEZ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 1120.

⁽²⁾ CAHOIRS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XIX, p. 88.

⁽³⁾ STEINER, *D. ch. G.*, t. VII, p. 504.

⁽⁴⁾ STAEDLER, *Lieb. Ann.*, t. CXI, p. 277.

⁽⁵⁾ MULDER, *Journal für praktische Chemie*, t. XCI, p. 472.

⁽⁶⁾ GRIMAUX, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXII, p. 22.

cherches concernant le bromoxaforme ou parabromalide et montra que ce produit était bien l'acétone pentabromée.

Le brome n'attaque d'ailleurs pas, à froid et à la lumière diffuse, l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle; ce dernier est détruit à 150°, en donnant un mélange d'acide bromacétique et de bromure de méthyle.

M. Grimaux appuya l'hypothèse de Staedler, d'après laquelle la formation des dérivés de l'acétone, dans l'action des halogènes sur l'esprit de bois, provenait de la préexistence de cette acétone en grande quantité dans le produit employé par les divers auteurs.

J'ai donc cru devoir répéter ces expériences en me servant d'alcool méthylique pur et surtout exempt d'acétone. Il est curieux de remarquer que, précisément, les produits formés dans l'action du chlore n'étaient même pas signalés par les auteurs ayant déjà étudié la question; cela tient à la difficulté très grande qu'il y avait de faire réagir le chlore sur l'alcool méthylique, l'acétone étant attaquée beaucoup plus facilement.

Ayant fait réagir également le brome et l'iode, en tube scellé, sur l'alcool méthylique, j'ai cru devoir joindre au présent travail le résultat de mes recherches qui, cependant, s'éloignent un peu du plan que je me suis tracé⁽¹⁾.

(1) Les principaux résultats des recherches exposées dans le présent Chapitre avaient été publiés (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXI, p. 130, et *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. XIII, p. 681) et sa rédaction était achevée lorsque je reçus avis de M. Lobry de Bruyn qu'il avait publié quelques renseignements à ce sujet (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXVI, p. 268). Ce travail consiste en un parallèle entre les alcools méthylique et éthylique. M. Lobry de Bruyn a constaté qu'à -11°, 7 une solution de chlore dans l'alcool méthylique renfermait 42 pour 100 du métalloïde; cette solution, abandonnée pendant l'hiver, se décoloreait peu à peu, il y avait formation d'acide chlorhydrique, d'eau, de chlorure de méthyle et d'acide carbonique. L'auteur suppose que la transformation de l'alcool méthylique en acide carbonique s'est faite *probablement* en passant par l'aldéhyde formique. Avec le brome, il y a formation d'acide car-

ACTION DU CHLORE A FROID SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

L'alcool méthylique à $99^{\circ},5$ n'est attaqué que très lentement à la lumière diffuse par le chlore sec; au soleil, le liquide se colore en jaune dès les premiers instants, mais l'attaque une fois commencée se continue très bien. Le chlore humide agit d'une façon très régulière à une lumière assez vive, mais sans exiger l'exposition directe aux rayons solaires; le liquide reste cependant légèrement coloré en jaune pendant tout le temps de l'opération; malgré cela, l'absorption du gaz est totale. C'est dans ces conditions que je me suis placé.

Pour éviter l'échauffement produit par la réaction, le flacon dans lequel se faisait la chloruration était placé dans un courant d'eau froide (12° à 15°) ainsi que les deux laveurs destinés à condenser les gaz solubles qui pouvaient se former.

La quantité de chlore que l'on peut faire absorber à l'alcool méthylique est considérable, étant donné le faible poids moléculaire de l'alcool; dans une opération faite comme il vient d'être mentionné, et en partant de 400^{gr} d'alcool, l'augmentation totale du poids des appareils a été de 765^{gr} ; mais la quantité de chlore entrée en réaction est beaucoup plus grande; en effet, il se dégage continuellement une assez forte proportion de gaz insolubles, dont l'étude fera l'objet d'un Chapitre spécial.

Dès le début, le liquide du flacon (alcool méthylique) augmente de volume ($\frac{1}{5}$ environ), mais aussitôt qu'il est saturé d'acide chlorhydrique, celui-ci entraîne alors, par son simple passage, une grande partie du contenu du vase

bonique, et les premières portions du liquide distillé réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. Enfin, avec l'iode, l'auteur a constaté simplement qu'il n'y a pas attaque de l'alcool méthylique par ce métalloïde à la température du laboratoire.

qui, finalement, se trouve réduit aux deux tiers du volume primitif. Finalement, le liquide, dont la densité a beaucoup augmenté, se sépare en deux couches :

Couche supérieure.....	170 ^{gr}
Couche inférieure	300 ^{gr}

La couche supérieure est un mélange d'aldéhyde formique, d'eau, d'alcool inattaqué et d'acide chlorhydrique.

La couche inférieure a été chauffée légèrement dans le vide pour la débarrasser de l'humidité, de l'acide chlorhydrique et de la faible quantité d'alcool qu'elle renfermait à l'état de traces; elle a été ensuite fractionnée à la pression atmosphérique; la majeure partie du liquide distillait entre 100° et 110° en se décomposant légèrement avec formation de trioxyméthylène dans le tube du réfrigérant.

Ce liquide répond à la formule



il a, en effet, donné à l'analyse :

	^{gr}
I. Matière	0,290
Acide carbonique	0,228
Eau.....	0,095
II. Matière	0,364
Acide carbonique.....	0,283
Eau.....	0,125
III. Matière	0,201
Chlorure d'argent.....	0,495
IV. Matière.....	0,151
Chlorure d'argent.....	0,375

	Trouvé.				Théorie pour $C^2H^4Cl^2O$.
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	21,4	21,2	»	»	20,9
H.....	3,6	3,8	»	»	3,5
Cl.....	»	»	60,9	61,4	61,7
O.....	»	»	»	»	13,9

Ce composé répond, par son analyse et ses propriétés, à l'oxyde de méthyle dichloré symétrique $\text{CH}_2\text{Cl.O.CH}_2\text{Cl}$.

Les flacons laveurs renferment, outre l'acide chlorhydrique, une assez forte quantité d'aldéhyde formique; la présence de cette aldéhyde est facile à mettre en évidence au moyen d'une réaction très sensible que j'ai présentée, il y a quelque temps, dans un travail fait en collaboration avec M. Cambier (¹).

Je rappellerai cette réaction en deux mots : les aldéhydes possèdent la propriété de se combiner avec l'hydroxylamine pour donner des oximes R.CH.AzOH , lesquelles, par déshydratation, fournissent les nitriles R.CAz .

La déshydratation de la formaldoxime est excessivement facile, puisqu'elle se produit par simple ébullition du mélange de formaldéhyde et de chlorhydrate d'hydroxylamine; quant au nitrile, ce n'est autre chose que l'acide cyanhydrique qu'il est aisé de reconnaître.

Lorsque l'aldéhyde est en assez forte proportion dans la solution, et c'est précisément le cas actuel, on perçoit nettement l'odeur caractéristique de l'acide cyanhydrique.

Si, au contraire, l'aldéhyde est en faible quantité, il est préférable d'opérer en milieu alcalin; on évapore à sec et l'on calcine légèrement pour chasser toute trace d'hydroxylamine; le résidu, dissous dans l'eau et additionné de quelques gouttes d'une solution de sulfate ferroso-ferrique, donne, par addition d'acide chlorhydrique, la coloration du bleu de Prusse.

Cette méthode très sensible présente, sur la recherche au moyen du bisulfite de rosaniline, le grand avantage de s'appliquer uniquement au cas de l'aldéhyde formique.

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXX, p. 449.

Identification de l'oxyde de méthyle dichloré symétrique.

L'oxyde de méthyle dichloré symétrique a été préparé pour la première fois par Regnault (1) en faisant réagir le chlore sur l'oxyde de méthyle, il obtenait ainsi un liquide d'une densité égale à 1,315 et distillant à 105°; ce même composé a été obtenu également par Tischtschenko (2) par l'action du gaz chlorhydrique sur le trioxyméthylène, et, plus dernièrement, par M. de Sonnay(3), comme premier produit de la chloruration de l'oxyde de méthyle monochloré.

Le liquide que j'ai isolé distille également à 105°.

Densité.

Poids du liquide à 15°	13,239
Poids de l'eau à 4°	9,956

$$D_{4}^{15} = 1,328.$$

Indice de réfraction (1).

$$n_D \text{ à } 21^{\circ} = 1,435.$$

L'oxyde de méthyle dichloré se dissout lentement dans l'eau en donnant par hydratation un mélange d'acide chlorhydrique et d'aldéhyde formique



Cette réaction, beaucoup plus rapide à chaud, m'a permis de déterminer facilement la constitution de ce corps.

(1) REGNAULT, *Annales de Physique et de Chimie*, 2^e série, t. LXXI, p. 000.

(2) TISCHTSCHENKO, *Journal de la Société chimique russe*, t. XIX, p. 473.

(3) DE SONNAY, *Bull. Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. XXVI, p. 629.

(4) L'indice de réfraction de tous les corps que j'ai étudiés a été pris au moyen du réfractomètre à lecture directe de M. Ch. Féry.

Dans un Mémoire précité, publié en collaboration avec M. R. Cambier, nous avons indiqué sommairement une méthode de dosage de l'aldéhyde formique, basée sur ce fait que ce composé, réagissant sur le chlorhydrate d'hydroxylamine à *froid*, donne de la formaldoxime en déplaçant une quantité équivalente d'acide chlorhydrique.



Un simple dosage acidimétrique indique ainsi la quantité de formaldéhyde employée. L'indicateur dont nous nous servons est le méthylorange. Le tournesol, la phtaléine ne peuvent être employés, l'hydroxylamine n'ayant aucune action sur eux.

Dans le cas présent, j'avais également à doser l'acidité libre ; voici de quelle façon j'ai opéré :

Une quantité déterminée d'oxyde de méthyle dichloré était chauffée au bain-marie en tube fermé et avec un excès d'eau ; la dissolution achevée, le tube était ouvert et le liquide introduit dans une fiole jaugée que l'on remplissait ensuite.

Une prise d'essai, à laquelle on ajoutait une ou deux gouttes d'une solution de méthylorange au $\frac{4}{500}$, était alors additionnée de soude caustique jusqu'à alcalinité. Le nombre de centimètres cubes employés permettait de calculer l'acidité libre. En versant dans le vase à expérience une certaine quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine absolument neutre, le liquide redevenait franchement acide, un nouveau titrage à la soude caustique indiquait la teneur en formaldéhyde.

Pour vérifier si le chlorhydrate d'hydroxylamine est en excès, il suffit alors d'ajouter une goutte de tournesol, ou de phtaléine ; la liqueur d'épreuve doit être neutre à l'un ou l'autre de ces indicateurs, l'hydroxylamine, libre comme je l'indiquai plus haut, n'ayant pas d'action sur eux.

Naturellement le nombre de centimètres cubes obtenu

devait être le même dans les deux essais, l'oxyde de méthyle dichloré se dédoublant en quantités équivalentes d'aldéhyde et d'acide : c'est ce que j'ai pu vérifier.

Les alcalis et les carbonates décomposent également l'oxyde de méthyle dichloré en donnant un chlorure du métal et de l'aldéhyde formique.

L'ammoniaque donne de l'hexaméthylène tétramine facile à mettre en évidence par la formation de tétrabromure, avec l'eau de brome.

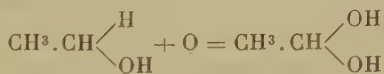
Les alcools méthylique et éthylique dissolvent cet oxyde de méthyle chloré avec échauffement; il se forme de l'acide chlorhydrique et du méthylal ou de l'éthylal; à chaud, l'acide chlorhydrique est transformé en partie en chlorure d'éthyle ou de méthyle.

*Mode de formation de l'oxyde de méthyle dichloré
symétrique.*

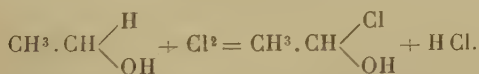
Le produit principal résultant de l'action du chlore sur l'alcool méthylique est donc l'aldéhyde formique.

En 1873, M. L. Henry ⁽¹⁾ étudiant l'action des oxydants sur l'alcool éthylique, admit l'hypothèse que sa transformation en aldéhyde acétique se faisait par l'intermédiaire d'un composé mixte.

Dans le cas de l'oxygène, par exemple, il se forme le glycol dissymétrique



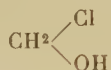
et, dans le cas du chlore, l'alcool chloréthylique



(¹) L. HENRY, *D. ch. G.*, t VI, p. 744.

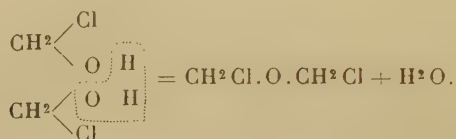
Ces produits, par perte d'eau ou d'acide chlorhydrique, fournissent l'aldéhyde.

Je suis assez partisan de cette théorie, au moins en ce qui concerne l'action du chlore, et l'on peut admettre, je crois, dans le cas de l'alcool méthylique une hypothèse analogue. D'ailleurs l'alcool chlorométhylque



a été signalée par Lösekann ⁽¹⁾ qui l'obtenait par une réaction inverse, action de l'acide chlorhydrique sur la solution de formaldéhyde.

Quant à la transformation de cet alcool chlorométhylque en oxyde de méthyle dichloré symétrique, elle est due tout simplement, à mon avis, à l'action déshydradante de l'acide chlorhydrique



On verra dans les Chapitres suivants que l'action du chlore est un peu différente avec les autres alcools de la série grasse; d'ailleurs la formation d'une aldéhyde chlorée n'est pas possible avec l'alcool méthylique, celui-ci ne renfermant qu'un atome de carbone. De plus, cette aldéhyde chlorée, ou plutôt l'alcool dichloré correspondant, s'unit par déshydratation avec l'alcool inattaqué en excès en donnant un oxyde dichloré dissymétrique, d'après la réaction de Wurtz et Frapolli.

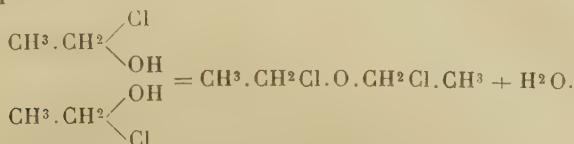
La réaction que je signalai plus haut est analogue à celle de Lieben ⁽²⁾, qui, faisant réagir l'acide chlorhydrique

⁽¹⁾ LÖSEKANN, *Chemiker Zeitung*, t. XIV, p. 1408.

⁽²⁾ LIEBEN, *Lieb. Annalen*, t. CVI, p. 326, et t. CLXXVIII, p. 43.

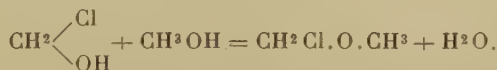
sur l'aldéhyde ordinaire, obtint ainsi l'oxyde d'éthyle dichloré symétrique.

On peut admettre également que l'acide chlorhydrique agit en deux temps, son premier effet étant de donner de l'alcool chloréthylque, et son second, de déshydrater ce composé.



La réaction s'explique ainsi aisément.

L'alcool méthylique, ai-je dit plus haut, s'écarte de la loi qui régit les autres alcools; en effet, la déshydratation aurait dû se produire entre l'alcool chlorométhylque et l'alcool méthylique inattaqué, dès que celui-ci était saturé d'acide chlorhydrique et, dans ce cas, j'aurais dû obtenir l'oxyde de méthyle *monochloré*, ce produit se formant d'ailleurs très bien en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans un mélange refroidi d'alcool méthylique et de formaldéhyde en solution ainsi que l'ont montré MM. L. Henry ⁽¹⁾, de Sonnay ⁽²⁾ et Favre ⁽³⁾, et comme j'ai pu le constater moi-même



Ce fait pouvait tenir à une question de dilution, l'oxyde de méthyle monochloré étant peut-être suffisamment soluble dans le produit très riche en alcool méthylique,

(¹) L. HENRY, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXV, p. 439.

(²) DE SONNAY, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXVI, p. 629.

(³) C. FAVRE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIX, p. 284.

même saturé d'acide chlorhydrique. Le chlore réagissant sur cet oxyde en solution donnait alors l'oxyde dichloré insoluble dans le milieu. J'ai pensé que le produit additionné d'eau devrait me fournir dès le début de l'oxyde monochloré.

ACTION DU CHLORE A FROID SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE DILUÉ.

Le chlore attaque vivement l'alcool méthylique étendu de 20 ou 40 pour 100 d'eau; dès le début, l'opération se comporte de la même façon qu'avec l'alcool concentré; le dépôt de la couche insoluble se fait par exemple beaucoup plus tôt, presque dès la saturation du liquide par l'acide chlorhydrique; dans ces conditions je n'ai encore obtenu que de l'oxyde de méthyle dichloré; mais si les produits de la réaction sont les mêmes, celle-ci ne se passe plus de la même façon à ce moment.

Dès que le liquide commence à se saturer d'acide chlorhydrique, la réaction devient beaucoup plus énergique; la combinaison se fait avec flamme au sein même du liquide, et il se produit de violents soubresauts dus à l'augmentation de volume du mélange gazeux sous l'influence de la température élevée dégagée en ce point, augmentation de volume suivi immédiatement d'une condensation complète; en même temps, il se forme en abondance du noir de fumée, et la réaction serait certainement dangereuse si le courant de chlore était très rapide; ces phénomènes n'exigent d'ailleurs pas la présence des rayons solaires, ils se produisent à la lumière diffuse.

Lorsque le liquide est saturé d'acide chlorhydrique, le chlore se trouvant dilué par l'acide qui se dégage, se dissout beaucoup plus difficilement; il se trouve entraîné en même temps que de l'alcool, et la réaction entre les gaz se produit alors au-dessus du liquide; les soubresauts ne sont plus aussi violents, mais les gaz ne se trouvant plus

condensés aussi rapidement, la pression fait céder les bouchons et les joints, et le liquide est projeté de tous côtés. Les gaz insolubles, qui se forment également en employant l'alcool dilué, se produisent en plus grande abondance; l'augmentation est surtout due à l'acide carbonique et au chlorure de méthyle.

Si la lumière est par trop diffuse, la combinaison se fait sans flamme, mais on constate encore que le liquide ne s'échauffe plus, la combinaison se faisant toujours à la partie supérieure du flacon, en dehors du liquide. Naturellement dans ces opérations également, le flacon où se produisait la réaction était placé dans un courant d'eau froide.

*Étude des gaz formés pendant la chloruration
de l'alcool méthylique.*

L'eau des flacons laveurs placés à la suite de l'appareil à chloruration est rapidement saturée d'acide chlorhydrique; outre une quantité notable d'aldéhyde formique, caractérisée, comme je l'ai indiqué précédemment, elle renferme également de l'alcool méthylique entraîné et un peu de chlorure de méthyle dissous à la faveur de l'acide. A côté de ces produits, il se forme, d'une façon très régulière, des gaz insolubles, brûlant avec une flamme bordée de vert; cette coloration verte est due à un peu de chlorure de méthyle facile d'ailleurs à éliminer par lavage à l'eau ou à l'alcool.

Ces gaz troublent l'eau de baryte; agités avec de la potasse, il y a une absorption notable due à l'acide carbonique; différentes prises de gaz m'ont donné des chiffres variant de 5 à 30 pour 100.

Le gaz restant se dissout en grande partie dans le chlorure cuivreux acide; cette absorption représente 50 à 80 pour 100 du volume total.

Ce gaz est de l'oxyde de carbone dont j'ai vérifié l'identité :

1° Par sa combustion avec flamme bleue;

2° Par son absorption au moyen du chlorure cuivreux acide;

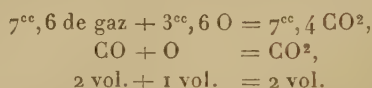
3° Par la combustion eudiométrique.

Une certaine quantité de chlorure cuivreux acide agité avec le mélange gazeux a été introduite, au moyen d'un entonnoir à robinet, dans un ballon communiquant avec une trompe à mercure. Le vide ayant été fait au préalable, le gaz a pu être facilement recueilli sur la cuve à mercure, puis laissé en contact avec quelques fragments de potasse solide pour enlever l'acide chlorhydrique et l'humidité entraînés dans l'opération.

7^{cc},6 de gaz ainsi obtenus ont été placés dans un eudiomètre avec un excès d'oxygène; après le passage de l'étincelle, le volume total avait diminué de 4^{cc}.

La quantité d'acide carbonique trouvée a été de 7^{cc},4 et la quantité d'oxygène nécessaire, 3^{cc},6.

Ce gaz analysé est donc bien de l'oxyde de carbone; en effet,

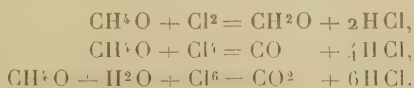


De plus, la flamme bleue caractéristique de l'oxyde de carbone a été nettement aperçue, et il n'y a pas eu de formation d'eau.

4° Par l'étude spectroscopique de l'hémoglobine agitée avec le mélange gazeux, les deux bandes d'absorption caractéristiques persistant après un contact prolongé avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

La formation de ces gaz inflammables n'est pas négligeable; la chloruration dans l'exemple précité a duré quarante heures, et la production de ces gaz a été environ de 1^{lit} à l'heure. On peut aussi se rendre compte de

l'énorme quantité de chlore absorbé par l'alcool méthylique ; supposons, en effet, les équations de formation réduites à leur plus simple expression :

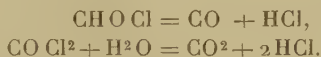


On voit donc, d'après cela, que 100^{gr} d'alcool méthylique exigent

222 ^{gr}	de chlore pour se transformer en	formaldéhyde,
445	»	oxyde de carbone,
667	»	anhydride carbonique.

On peut admettre plusieurs hypothèses pour expliquer la production de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique dans ces réactions.

La présence de ces gaz peut être attribuée à l'action du chlore sur la formaldéhyde avec production d'aldéhyde formique monochlorée CHClO , puis dichlorée COCl^2 (chlorure de carbonyle), ces produits étant décomposés au contact de l'eau d'après les équations



Il doit se former également du chlorocarbonate de méthyle résultant de l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'alcool méthylique ; d'ailleurs, l'odeur du chlorure de carbonyle et de ses composés se retrouve dans presque toutes les chlorurations d'alcool dans certaines conditions.

Une autre hypothèse consiste à supposer, pour la production de l'oxyde de carbone, une déshydrogénation pure et simple de l'aldéhyde



Une certaine quantité de cet oxyde de carbone se com-

binerait avec une partie de chlore en quantité variable suivant l'intensité lumineuse, la rapidité du courant gazeux, la concentration, etc; l'oxychlorure de carbone serait alors décomposé par l'eau, comme dans la première hypothèse.

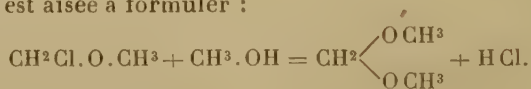
Cette dernière manière de voir, qui semble *a priori* la plus évidente, est, en effet, celle à laquelle on doit se rallier, ainsi que le montrent quelques expériences décrites au commencement du Chapitre II.

ACTION DU CHLORE A CHAUD SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

L'alcool méthylique est miscible à froid avec l'oxyde de méthyle monochloré et avec le dichloré; le mélange s'échauffe peu à peu et il se forme du méthylal; cette transformation n'a pas lieu, lorsque le mélange est maintenu froid et en présence d'acide chlorhydrique qui empêche la réaction de se produire.

C'est pour cette raison que l'oxyde de méthyle dichloré peut se former par l'action du chlore sans méthylal. Mais si, au lieu de maintenir le vase où se fait l'opération dans un courant d'eau froide, on laisse le liquide s'échauffer, l'action de la chaleur d'une part et, de l'autre, la teneur plus faible en acide chlorhydrique, permettent la formation de méthylal.

Le passage de l'oxyde de méthyle monochloré au méthylal est aisée à formuler :

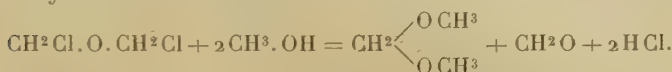


Si la température est assez élevée, l'acide chlorhydrique est éliminé sous forme de chlorure de méthyle.

L'oxyde de méthyle chloré n'est, dans ces conditions, qu'un terme intermédiaire; on sait, en effet, qu'en chauffant un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde for-

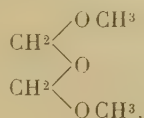
mique commerciale, avec un peu d'acide chlorhydrique ou un corps susceptible d'en donner, on obtient du méthylal. Cette transformation a d'ailleurs lieu à chaud en présence d'autres acides.

Le passage de l'éther dichloré au méthylal est un peu plus complexe; le mieux est d'admettre qu'il y a production de méthylal et, en même temps, mise en liberté de formaldéhyde



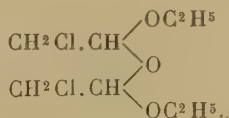
Cette aldéhyde réagit à son tour sur l'alcool sous l'influence de l'acide.

On pourrait également admettre la formation de l'anhydride de l'alcoolate de formaldéhyde



Un certain nombre de corps analogues sont d'ailleurs connus dans la série éthylique, notamment l'anhydride de l'alcoolate d'aldéhyde monochlorée obtenu par Abeljanz (1) dans les produits de l'action de l'eau sur l'éther dichloré dissymétrique, et par Wislicenus (2) en faisant réagir la poudre de zinc, soit seule, soit en présence d'eau sur ce même éther dichloré.

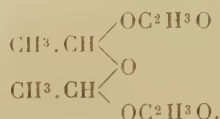
Le composé obtenu par ces deux auteurs répond à la formule



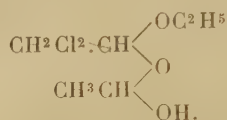
(1) ABELJANZ, *Deutsch. chem. Gesell.*, t. VI, p. 623.

(2) WISLICENUS, *Lieb. Ann. der Chem.*, t. XX, p. 261.

On peut signaler également l'oxycétate d'éthylidène de Geuther ⁽¹⁾



et, dans un autre ordre d'idées, l'oxyalcoolate d'éthylidène dichloré de M. Godefroy ⁽²⁾



Mais l'anhydride de l'alcoolate de formaldéhyde n'ayant qu'une importance secondaire, je n'en ai pas cherché la préparation.

Le chlore agissant à chaud sur l'alcool méthylique se combine souvent avec flamme, même à une lumière très diffuse; il se forme de grandes quantités de chlorure de méthyle, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en faible proportion.

ACTION DU BROME SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

Ainsi que l'a indiqué M. Grimaux en 1874 (*loc. cit.*), le brome n'attaque pas à froid et à la lumière diffuse l'alcool méthylique. Lorsque l'on mélange les deux liquides, il se produit un échauffement très considérable pouvant aller à l'ébullition, mais qui paraît le fait d'une simple combinaison moléculaire, que je n'ai pu encore isoler.

Si, au lieu de laisser le mélange à la lumière diffuse, on l'abandonne dans un endroit exposé au soleil toute la journée, on constate au bout de plusieurs mois une attaque

(¹) GEUTHER, *Lieb. Ann. der Chem.*, t. CCXXVI, p. 223.

(²) *Thèses de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 97; 1886.

insignifiante. Pour faire cet essai, je me suis servi d'un mélange de 100^{gr} d'alcool méthylique avec 40^{gr} de brome, présentant une densité de 1,056. Après deux mois d'exposition, 10^{cc} du liquide, après agitation avec du mercure pour enlever l'excès de brome, ont été analysés au point de vue acidimétrique. Ils ont exigé : 10^{cc},5 d'une solution de potasse dont 1^{cc} correspondait à 80^{mgr},5 Br.

La quantité de brome transformé en acide bromhydrique était donc de 0^{gr},845 soit un peu plus du quart (3^{gr},02 pour 10^{cc}) ; mais étant donné qu'un certain poids d'alcool méthylique exige environ quinze fois son poids de brome pour être oxydé complètement, on voit que l'attaque est absolument négligeable et représente 0,5 pour 100 de l'alcool.

Si l'on opère à chaud en tubes scellés, on constate que l'attaque est très faible à 100° ; elle est complète à 130°-150°.

Si la quantité de brome est très faible (1^{cc} Br pour 40^{gr} alcool), le liquide décoloré renferme de l'acide bromhydrique, de l'aldéhyde formique et un peu d'acide formique. Il se dégage en abondance du bromure de méthyle, ne renfermant ni acide carbonique, ni oxyde de carbone.

En augmentant la proportion de brome (1 p. Br pour 2 p. alcool), le liquide décoloré se sépare en deux couches : la partie inférieure ($\frac{3}{4}$ du volume total) est uniquement formée de bromure de méthyle, la couche supérieure renferme de l'eau, de l'aldéhyde formique, de l'acide bromhydrique et l'alcool inattaqué. Les gaz renferment de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique ; pour les recueillir, le tube scellé était ouvert après refroidissement dans un mélange de sulfate de soude et d'acide chlorhydrique ; la pression était ainsi excessivement faible.

Enfin, j'ai fait une troisième série d'essais avec un grand excès de brome [10^{gr} alcool, 90^{gr} Br (30^{cc})]; dans ces conditions, le liquide n'a pu être décoloré même après

avoir été chauffé plusieurs heures à 180°, puis à 200°. Dans ces conditions, il n'y a plus ni oxyde de carbone, ni aldéhyde formique, mais simplement de l'acide carbonique, et surtout de l'acide bromhydrique. De plus à côté du bromure de méthyle, il s'est formé des dérivés plus riches en brome, notamment du bromoforme facile à caractériser, après agitation du liquide avec un peu de mercure pour enlever le métalloïde en excès, par son odeur et la formation de phénylcarbylamine par ébullition avec un peu de soude et d'aniline.

L'action du brome sur l'alcool méthylique est donc au fond assez peu intéressante.

ACTION DE L'IODE SUR L'ALCOOL MÉTHYLIQUE.

L'iode n'a aucune action à froid sur l'alcool méthylique; une solution à 5 pour 100 ayant été abandonnée pendant un an dans un endroit exposé au soleil toute la journée, ne renfermait au bout de ce temps pas trace d'acidité. Le liquide agité avec du mercure pour enlever l'iode était absolument neutre au papier de tournesol.

En tube scellé, à 100°, l'action est nulle; elle est très faible à 150°, à 180°, il existe après refroidissement une pression considérable dans les tubes, mais je n'ai pu arriver à décolorer un mélange de 5 parties d'alcool et de 1 partie d'iode.

Étant donnés les poids moléculaires, on voit que dans ce cas également la quantité d'alcool attaqué est insignifiante; en effet, une partie d'alcool exige, pour donner environ une partie et demie d'anhydride carbonique, *vingt-quatre parties d'iode*. L'iode introduit dans les tubes quoiqu'en faible proportion est en partie intact, et à la quantité d'acide iodhydrique à peu près équivalente, correspond un peu d'anhydride carbonique. Cet acide iodhydrique donne un peu d'iodure de méthyle; mais sa pro-

priété la plus singulière consiste à déshydrater la majeure partie de l'alcool méthylique inattaqué pour former de l'oxyde de méthyle. C'est à ce dernier gaz qu'est due la pression considérable que renferment les tubes scellés. Ces tubes refroidis dans un mélange de sulfate de sodium et d'acide chlorhydrique ne renferment plus qu'une légère pression, et parmi les premiers gaz qui s'échappent, on peut caractériser un peu d'acide carbonique; en retirant le tube du mélange réfrigérant, le liquide distille lentement, et l'oxyde de méthyle se dégage; on peut l'identifier facilement par sa solubilité dans l'eau (37 volumes) et surtout dans l'acide sulfurique (600 volumes); il est d'ailleurs aisé de le recueillir dans ce dernier réactif, refroidi par un courant d'eau. En outre ce gaz brûle avec une extrême facilité et ne renferme qu'une quantité d'iode inappréciable, due à un peu d'iodure de méthyle entraîné en proportion insignifiante.

Ces caractères suffisent amplement pour faire reconnaître l'oxyde de méthyle; malgré cela j'ai cru nécessaire de faire une combustion eudiométrique.

A cet effet, une petite quantité de la solution sulfurique du gaz a été introduite dans un éprouvette sur la cuve à mercure et additionnée d'un volume d'eau sensiblement égal; le gaz s'est dégagé, et, après transvasement, il a été desséché au moyen de potasse solide.

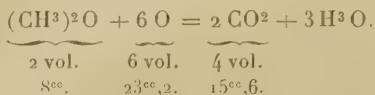
Analyse eudiométrique.

Volume oxygène.....	33,6 ^{cc}
» du gaz.....	8
» total.....	41,6
» après le passage de l'étincelle.....	26
» après le traitement par la potasse.....	10,4
» » » par le pyrogallate...	négligeable

On peut déduire aisément de ces résultats :

Contraction.....	15,6 ^{cc}
Acide carbonique.....	15,6
Oxygène employé.....	23,2

Le gaz analysé était donc bien de l'oxyde de méthyle; en effet,



Il s'est déposé sur les parois de l'eudiomètre une assez notable quantité d'eau et une légère poussière jaunâtre, formée probablement d'iodure mercurieux provenant de l'iodure de méthyle.

Les tubes scellés contenant le mélange d'alcool méthylique et d'iode, étant chauffés, puis déchargés à plusieurs reprises, ne renferment finalement qu'une solution aqueuse d'acide iodhydrique.

Pour m'assurer si la formation d'oxyde de méthyle était bien due à la présence de l'acide iodhydrique, j'ai chauffé en tube scellé, à la même température, un mélange de 1 partie d'une solution saturée d'acide avec 10 parties d'alcool méthylique; la presque totalité de l'alcool a pu ainsi être transformée en oxyde.

CHAPITRE II.

ACTION DES HALOGÈNES SUR L'ALDÉHYDE FORMIQUE.

Ainsi qu'on l'a vu dans le précédent Chapitre, l'action du chlore sur l'alcool méthylique produit une assez forte proportion d'oxyde de carbone, à côté d'une quantité plus faible d'acide carbonique; il était intéressant d'étudier si ces gaz provenaient de l'action directe du chlore sur l'alcool méthylique, ou de son action sur l'aldéhyde formique déjà obtenue.

Pour opérer cet essai, je ne pouvais employer la formaldéhyde commerciale, polymère mal défini en dissolution, dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique; j'ai préféré m'adresser au composé représentant la forme stable de l'aldéhyde formique : le trioxyméthylène.

Je dois faire remarquer que l'action des halogènes sur ce produit a fait l'objet d'un Travail de M. Tischtchenko (1), je n'ai pu avoir aucune traduction de ce Mémoire dans les périodiques français, allemands ou anglais; seul l'Ouvrage de M. Belstein (3^{me} édition, p. 911) signale les produits obtenus. Mes conclusions, principalement en ce qui concerne l'action du chlore, sont un peu différentes de celles du savant russe.

ACTION DU CHLORE SUR LE TRIOXYMÉTHYLÈNE.

Pour étudier l'action du chlore sur le trioxyméthylène, je me suis servi de chlore liquide que l'on trouve facilement dans le commerce; on peut obtenir ainsi un courant gazeux parfaitement réglable; de plus, ce chlore est déjà sec, et se prête facilement à l'analyse des produits obtenus, car l'on n'est pas gêné par la présence des gaz de l'air toujours assez difficiles à éviter avec l'appareil ordinaire des laboratoires. Un simple laveur à acide sulfurique permet d'observer la vitesse du courant gazeux.

Le trioxyméthylène était placé dans un tube en U situé dans un vase rempli d'eau pouvant servir soit de réfrigérant, soit de bain-marie.

Un premier essai a été fait à la lumière diffuse; à froid, le chlore ne paraît avoir aucune action au moins immédiate; les gaz qui restent colorés en jaune après passage sur le trioxyméthylène, ne troublent pas l'eau de chaux. Si l'on vient à introduire de l'eau tiède dans le vase extérieur, les gaz se décolorent en passant sur la matière pulvérulente; il se forme de grandes quantités d'acide chlorhydrique mélangé d'un peu d'anhydride carbonique, lequel est facile à caractériser avec l'eau de chaux. Ces produits

(1) TISCHTSCHENKO, *Journal de la Société chimique russe*, t. XIX, p. 479.

gazeux, lavés par barbottage dans une solution alcaline, brûlent avec une flamme bleue et sont absorbés *en totalité* par le chlorure cuivreux acide.

Ce gaz est de l'oxyde de carbone pur, ainsi que le montre son analyse eudiométrique après dessiccation sur la potasse.

Analyse eudiométrique.

Volume gazeux employé.....	23 ^{cc} ,8
» d'oxygène.....	18,6
» total avant le passage de l'étincelle...	42,4
» total après le passage de l'étincelle...	30,2
Contraction.....	12,2
Volume après traitement par la potasse.....	6,9
Acide carbonique.....	23,3
Oxygène.....	12,2

Donc

$$\underbrace{23^{\text{cc}},8 \text{ gaz}}_{2 \text{ vol.}} + \underbrace{11^{\text{cc}},7 \text{ oxygène}}_{1 \text{ volume}} = \underbrace{23^{\text{cc}},3 \text{ acide carbonique.}}_{2 \text{ volumes.}}$$

Dans cette opération à la lumière diffuse, il n'y avait qu'une quantité très faible d'anhydride carbonique provenant d'un peu d'oxychlorure de carbone.

M. Tischtschenko n'indique que la formation d'oxychlorure de carbone et d'acide chlorhydrique, ce qui donne à supposer que le chlore se substitue simplement à l'hydrogène de l'aldéhyde formique; mais il n'en est rien, *le chlore enlève l'hydrogène et met l'oxyde de carbone en liberté.*

Si l'on opère au soleil, l'attaque a lieu à froid, et les gaz renferment de l'oxychlorure, mais ce composé provient bien de l'action ultérieure du chlore sur l'oxyde de carbone formé; en effet, on peut le faire varier dans le mélange gazeux depuis 1 pour 100 jusqu'à 100 pour 100, suivant la vitesse du courant de chlore, car l'attaque du trioxyméthylène est relativement assez lente.

De même en opérant à une lumière assez vive, mais en l'absence de soleil et à 50° ou 60°, j'ai obtenu un mélange renfermant :

	Pour 100.
Cl.....	50
CO ²	10
CO	40

le dosage du chlore étant obtenu par agitation avec du mercure. Quant à l'estimation de l'oxychlorure de carbone, je la faisais par simple dosage de l'acide carbonique, après avoir recueilli les gaz sur la cuve à eau.

Ces résultats montrent donc évidemment que, dans la chloruration de l'alcool méthylique, la formation d'oxyde de carbone tient à l'action directe du chlore, non pas sur l'alcool, mais sur l'aldéhyde formique déjà produite, d'après l'équation



La seconde hypothèse, que j'avais émise à ce sujet, est donc la bonne. La présence de l'acide carbonique est due au passage transitoire par l'oxychlorure de carbone.

ACTION DU BROME SUR LE TRIOXYMÉTHYLÈNE.

M. Tischtschenko a étudié l'action du brome sur le trioxyméthylène à 100°; il a obtenu de l'oxyde de méthyle dibromé symétrique de l'acide bromhydrique, de l'acide carbonique et un peu d'oxyde de carbone. L'action à froid est également très intéressante.

Lorsque l'on mélange 1^{cc} de brome et 1^{sr} de trioxyméthylène, étant donnée la faible densité du corps solide, on obtient finalement une poussière à peine humide; si l'on abandonne le tout dans un tube scellé, soit à l'obscurité, soit à la lumière diffuse, on constate, au bout de un ou deux jours, que le mélange devient pâteux; au bout de

huit jours, il est complètement liquéfié. Les tubes renferment alors une certaine pression due à un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone.

En introduisant un tube analogue aux précédents dans l'eau bouillante, la liquéfaction a lieu en moins d'une minute, mais on ne constate aucune pression lorsque l'on ouvre le tube.

En maintenant l'appareil à 100° pendant une demi-heure, j'ai pu constater, au contraire, une pression assez forte et recueillir sur la cuve à mercure 24^{cc},8 de gaz contenant :

Pour 100.

HBr.....	Traces.	»
CO ²	5 ^{cc} ,6	soit 22,6
O.....	0 ^{cc} ,8	» 3,2
CO.....	14 ^{cc} ,6	» 58,8
Résidu (Az?).	3 ^{cc} ,8	» 15,4

Si l'on chauffe plus longtemps et à une température plus élevée, la pression augmente considérablement; mais la teneur en oxyde de carbone devient bientôt nulle; il se forme davantage d'anhydride carbonique et surtout de l'acide bromhydrique en quantité considérable.

Si, au lieu d'opérer à la lumière diffuse, on place le tube au soleil, on constate que les grains de trioxyméthylène imbibés de brome et placés à la surface se liquéfient instantanément; mais, étant donnés la couleur et l'aspect du produit qui devient pâteux, la liquéfaction totale demande une heure en plein soleil. Un tube fait toujours dans les mêmes conditions m'a donné 53^{cc},4 de gaz contenant :

Pour 100.

CO ²	2
CO.....	78
Air.....	11

Un échantillon prélevé sur la totalité permet de con-

stater la combustion, avec flamme bleue, de l'oxyde de carbone; un autre, agité avec du sang dilué, donna au spectroscope, avant et après réduction, les bandes caractéristiques de l'hémoglobine oxycarbonée.

Pour faire l'analyse eudiométrique, en supprimant la présence de l'air, ce qui permet d'éviter le passage par le chlorure cuivreux acide, un tube à essai a été rempli d'anhydride carbonique avant sa fermeture. Après avoir été chauffé une demi-heure au bain-marie, il a donné 34^{cc} de gaz. Une prise d'essai de 10^{cc} permet de constater que le mélange était totalement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal; le reste a été brûlé dans l'eudiomètre après traitement par la potasse.

Analyse eudiométrique.

Volume du gaz.....	13,8 ^{cc}
» de l'oxygène.....	17,4
» total avant le passage de l'étincelle.	31,2
» après — — — — —	24,0
Contraction.....	7,2
Volume après traitement par la potasse.....	10,4
Acide carbonique.....	13,6

Donc $\underbrace{13^{\text{cc}},8 \text{ de gaz}}_{2 \text{ volumes.}} + \underbrace{7^{\text{cc}} \text{ d'oxygène}}_{1 \text{ volume.}} = \underbrace{13^{\text{cc}},6 \text{ d'acide carbonique.}}_{2 \text{ volumes.}}$

Ce gaz est donc bien de l'oxyde de carbone.

L'action du brome sur le trioxyméthylène à 100° m'a permis de constater, à côté de la présence des produits signalés par M. Tschitschenko, un fait intéressant. Les deux corps chauffés au bain-marie, en tube scellé, dans la proportion de 20^{gr} de trioxyméthylène pour 20^{cc} de brome, donnent un liquide se séparant peu à peu en deux couches, sensiblement égales au bout de quatre ou cinq heures. La partie inférieure est formée d'oxyde de méthyle dibromé symétrique; quant à la couche supérieure, je croyais que

c'était simplement une solution d'acide bromhydrique renfermant un excès de brome; par fractionnement, il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, puis il distille au-dessous de 80° un liquide coloré en rouge par un excès de brome.

Ce liquide renferme une quantité notable de *bromure de carbonyle*; en effet, au contact de l'eau, il donne lentement à froid, plus rapidement à chaud, un courant régulier de gaz carbonique. Ce bromure de carbonyle a été isolé pour la première fois, il y a quelques mois, par M. Besson ⁽¹⁾ qui l'obtenait à côté du chlorobromure correspondant, par action du bromure de bore sur l'oxychlorure de carbone.

J'ai pu constater, pour l'échantillon que j'avais obtenu, les principales propriétés indiquées par M. Besson; cependant, je n'ai pu l'avoir à l'état de pureté en suivant la méthode originale indiquée par cet auteur et qui consiste à enlever l'excès de brome au moyen d'une solution saturée à froid d'hyposulfite de sodium. Le produit que j'avais isolé, outre qu'il renfermait du brome, était saturé d'acide bromhydrique; dans ces conditions, l'échauffement était considérable et le dépôt de soufre tellement abondant que l'on ne pouvait isoler le liquide. Le bromure de carbonyle étant à peine soluble dans l'eau froide, j'avais pensé employer cet artifice pour enlever la plus grande partie de l'acide; malheureusement, la solution ainsi formée dissout notablement l'oxybromure de carbone en dégageant peu à peu de l'acide carbonique.

Les rendements sont d'ailleurs insignifiants : 120^{gr} de trioxyméthylène et 120^{cc} de brome m'ont donné ainsi une cinquantaine de grammes de produits $x-80$, d'où j'ai pu retirer environ 2^{lit} d'acide carbonique; cela se conçoit

(1) BESSON, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXX, p. 190.

d'ailleurs fort bien : le brome agissant sur l'aldéhyde formique, donne de l'oxyde de carbone et de l'acide bromhydrique, lequel réagit sur l'aldéhyde en excès pour former de l'oxyde de méthyle bromé formant la majeure partie des produits de la réaction; d'autre part, l'eau mise en liberté tend à détruire le bromure de carbonyle et, si cette destruction n'est pas complète, cela tient à ce que la solution est sursaturée d'acide.

Quant à la formation du bromure de carbonyle, d'après les réactions que j'indiquai précédemment, il paraît être le résultat de l'action secondaire du brome sur l'oxyde de carbone déjà produit, comme cela se passe dans le cas du chlore; à l'appui de cette hypothèse, j'ajouterai que, à partir d'un certain moment, la pression diminue légèrement dans les tubes, par suite précisément de la disparition de l'oxyde de carbone qui, jusqu'ici, était indiqué comme ne se combinant pas au brome. Cette combinaison directe serait due, à mon avis, non seulement à l'action de la température, mais surtout à celle de la pression qui doit être assez considérable dans ces conditions.

CHAPITRE III.

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

HISTORIQUE.

Le premier Travail relatif à la chloruration de l'alcool éthylique a été publié en 1807 par Thenard ⁽¹⁾ qui étudia *les produits résultant de l'action des muriates métalliques, l'acide muriatique oxygéné et l'acide acétique sur l'alcool*. Quelques années plus tard, Liebig ⁽²⁾, dans cette même réaction, découvrit le chloral et signala plu-

(1) THENARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXI, p. 308.

(2) LIEBIG, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XLIX, p. 146.

sieurs produits intermédiaires qui se forment; Dumas ⁽¹⁾, Regnault ⁽²⁾, Malagutti ⁽³⁾, Lieben ⁽⁴⁾ étudièrent également l'action du chlore, non seulement sur l'alcool éthylique, mais aussi sur les produits voisins de ce composé et appartenant aux premiers termes de la série grasse. Certains produits, ne se formant qu'en très faible proportion, ont pu être étudiés facilement par de nombreux auteurs, grâce à la préparation industrielle du chloral, dont ils constituent les résidus.

Dans le premier plan que je m'étais tracé de ce Travail, je n'avais pas fait figurer l'action du chlore sur l'alcool éthylique, pensant qu'une question à laquelle étaient attachés tant de noms illustres devait avoir été traitée complètement. Il est à remarquer que Lieben seul avait donné une théorie de la formation des corps qui se succèdent; ayant reconnu l'insuffisance de sa théorie, je cherchais à élucider la question, principalement en ce qui concerne les débuts de la réaction, lorsque, il y a un an, M. Fritsch ⁽⁵⁾ publia un Travail sur ce sujet et présenta, en même temps, l'action du chlore sur l'éther ⁽⁶⁾ et sur l'acétone ⁽⁷⁾.

La théorie de M. Fritsch est assez complète; cependant je ne partage pas entièrement ses idées, au moins en ce qui concerne les premiers produits formés. Cette étude est d'ailleurs excessivement délicate, étant donnée la quantité de réactions secondaires qui peuvent se produire. J'ajou-

⁽¹⁾ DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LVI, p. 113.

⁽²⁾ REGNAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXIX, p. 151, et t. LXXI, p. 353.

⁽³⁾ MALAGUTTI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. LXX, p. 359, et 3^e série t. XVI, p. 5.

⁽⁴⁾ LIEBEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LII, p. 314, et *Deutschen chem. Gesell.*, t. III, p. 907.

⁽⁵⁾ FRITSCH, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 288.

⁽⁶⁾ FRITSCH et SCHUMACHER, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 301.

⁽⁷⁾ FRITSCH, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 310.

terai enfin que ce n'est pas directement à la suite d'un Travail sur l'alcool éthylique que j'ai pu éclaircir cette question; ce n'est qu'après avoir recherché ce qui se passe dans la chloruration beaucoup plus simple des autres alcools, et notamment de l'alcool isobutylique, que j'ai été amené à élaborer cette théorie et à en vérifier l'exactitude.

Les principales réactions qui se succèdent se produisent souvent presque simultanément, et certains termes de passage sont assez difficiles à caractériser, les produits obtenus étant, dans ce cas des mélanges, impossibles à séparer.

Si l'on passe du cas de l'alcool éthylique à celui de l'alcool propylique, on voit que les réactions sont beaucoup plus nettes, les actions secondaires se produisent moins facilement; enfin, avec l'alcool isobutylique, en se plaçant dans des conditions favorables, on arrive à obtenir directement des produits purs.

Une des raisons, peut-être la principale, pour lesquelles la recherche est si pénible avec l'alcool éthylique, vient de la facilité avec laquelle les aldéhydes chlorées, correspondant à cet alcool, donnent des hydrates et des alcoolates; composés qui, à leur tour, forment une série très complexe d'anhydrides mixtes, dont on connaît un très grand nombre; certains de ces produits se font simultanément et facilitent surtout le passage d'une réaction à une autre. Au contraire, à mesure que l'on s'élève dans la série, cette tendance que possèdent les aldéhydes chlorées de donner des hydrates et des alcoolates devient très rapidement nulle; aussi les produits formés par une réaction subsistent-ils, de ce fait, beaucoup plus longtemps et sont par conséquent, plus facilement isolables.

THÉORIE DE M. FRITSCH.

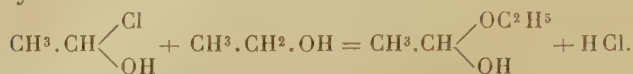
Voici brièvement l'hypothèse de M. Fritsch :

L'action première du chlore sur l'alcool en donne par

B.

3

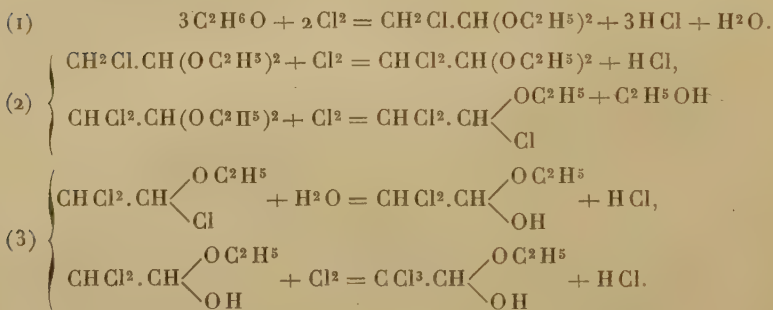
substitution le dérivé monochloré, sur lequel le produit inattaqué en excès réagit avec formation d'alcoolate d'aldéhyde.



Ce composé se transforme alors en acétal, puis successivement en monochloracétal et dichloracétal. L'acide chlorhydrique résultant de la réaction donne respectivement, avec ces deux derniers corps, les éthers di et trichlorés.

Sous l'influence de l'eau provenant des opérations précédentes, l'éther trichloré passe à l'état d'alcoolate d'aldéhyde dichlorée et, par substitution du chlore au dernier atome d'hydrogène, on arrive finalement à l'alcoolate de chloral.

La réaction aurait donc lieu en trois phases, que M. Fritsch représente par les trois séries d'équations suivantes :

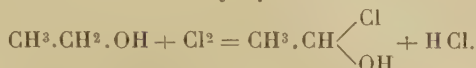


D'après Lieben ⁽¹⁾, le premier liquide isolable serait l'acétal, d'après M. Fritsch ce serait plutôt son dérivé monochloré; je partage de préférence l'avis de ce dernier, mais avec cette restriction que l'acétal monochloré est le

(¹) LIEBEN, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III.

premier produit que l'on peut retirer en grande quantité, mais que ce n'est pas lui qui existe dans le milieu, sa formation étant due à une réaction secondaire.

M. Fritsch admet que le chlore réagissant sur l'alcool donne de l'alcool chloréthylique



C'est également mon opinion. Cette hypothèse a été proposée, ainsi que je l'ai indiqué au Chapitre précédent, par M. L. Henry (¹); elle permet d'expliquer d'une façon générale la formation des aldéhydes dans l'action du chlore sur les alcools, ces composés chlorés étant très instables et perdant facilement HCl.

Avant d'aller plus loin, je dois faire quelques remarques générales se rapportant à l'influence de l'acidité sur la chloruration des alcools et à la réaction de Wurtz et Frapoli.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LA CHLORURATION DES ALCOOLS.

L'action première du chlore sur un alcool est totalement différente, suivant que l'on opère en milieu neutre ou suivant que l'on opère en milieu saturé d'acide chlorhydrique. Dans le premier cas, en milieu neutre ou à peine acide, on obtient, avec l'alcool éthylique, principalement de l'acétate d'éthyle, et, dans le second cas, il se produit *directement* de l'aldéhyde chloracétique ou plutôt, d'après l'hypothèse de M. Henry, de l'alcool dichloré



Voici les considérations qui m'ont amené à reconnaître ces différences :

(¹) L. HENRY, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 744.

Lieben ⁽¹⁾, le premier, signala, dans l'action du chlore sur l'alcool très étendu, la formation d'acétate d'éthyle, qui se produit seulement dès le début de la réaction, ainsi que j'ai pu le constater.

D'autre part, M. Godefroy ⁽²⁾, en faisant agir simultanément le chlore et le bichromate de potassium sur l'alcool, obtint des quantités considérables d'éther acétique pouvant atteindre 50 pour 100 du poids de l'alcool employé. Or précisément, dans ce cas, le milieu où se produisait la réaction était à peine acide, puisque l'acide chlorhydrique formé mettait en liberté l'acide chromique, lequel était immédiatement détruit par l'alcool en excès.

A l'appui de ces faits, je signalerai également l'action du chlore sur l'alcool isobutylique étendu de dix fois son poids d'eau, qui ne m'a guère donné que de l'isobutyrate d'isobutyle (*voir* à ce sujet le Chapitre spécial, p. 75).

La même opération, en milieu constamment neutralisé par le carbonate de soude m'a fourni un résultat identique, ainsi que celle en milieu alcalin (hypochlorite de soude). Enfin, dans ces mêmes conditions, l'alcool amylique m'a donné du valérate d'amyle.

Comme suite à ces remarques, j'avais pensé que l'action du chlore sur l'alcool éthylique, en présence de carbonate de sodium, m'aurait donné un bon rendement en acétate d'éthyle; il s'en produit, en effet, mais, dans le cas particulier de cet alcool, la réaction est plus complexe et il y a formation également de chloroforme; ce qui n'a d'ailleurs rien de surprenant.

En poursuivant ces recherches, je me suis aperçu qu'il n'y avait plus de chloroforme en l'absence d'eau; en employant, par exemple, de l'alcool absolu et du carbonate

(1) LIEBEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LII, p. 322.

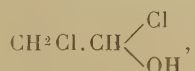
(2) GODEFROY, *Thèse de la Faculté des Sciences de Paris*, p. 43; 896.

de soude sec; on obtient alors simplement de l'acétate d'éthyle.

M. Godefroy, pour expliquer la formation d'éther acétique dans l'action simultanée du chlore et du bichromate de potassium sur l'alcool, admet qu'il se produit de l'acide acétique et du chlorure d'acétyle, lesquels éthérissent l'alcool en excès. Ces deux réactions, qui se passent évidemment, peuvent fournir une partie de l'acétate d'éthyle, mais, étant données les quantités obtenues par l'auteur, cette hypothèse est peu admissible. Il faut, en outre, remarquer qu'il ne se forme dès le début qu'une faible proportion de dérivés aldéhydiques; or, dans toutes les oxydations de ce genre on obtient l'aldéhyde de préférence à l'acide.

J'admettrais donc plus volontiers que, dans ce cas, la formation d'éther acétique est due à l'action simultanée du chlore et de l'acide chromique *en milieu à peine acide*.

Au contraire, si l'on effectue la chloruration d'un liquide saturé d'acide chlorhydrique, on obtient directement des produits aldéhydiques; mais, dans ce cas, ce n'est pas à l'aldéhyde que l'on a affaire mais à l'aldéhyde monochlorée ou plutôt à l'alcool dichloré correspondant.



ainsi que cela se passe pour l'alcool éthylique et, comme j'ai pu le vérifier, pour les alcools propylique, isobutylique et isoamylique.

Enfin, entre la chloruration en milieu neutre ou à peine acide, et la chloruration en milieu saturé d'acide chlorhydrique, on obtient l'aldéhyde ordinaire et ses dérivés; c'est ainsi que Stass, en opérant sur l'alcool éthylique étendu et froid, a pu obtenir finalement l'acétal.

M. Godefroy signale également, dans son Travail, ce

fait de n'avoir jamais obtenu de produits chlorés dans les débuts de la réaction; cette remarque trouve son explication d'après ce que j'indiquai plus haut, et ce n'était que lorsque le milieu se saturait d'acide chlorhydrique que les dérivés chlorés se formaient; mais, à ce moment, il n'y avait plus d'acide chromique et le chlore agissait seul en milieu acide.

Naturellement l'addition d'eau à l'alcool étant une cause de retard à la concentration en acide, aura une grande influence sur la nature des réactions, ainsi la formation d'acétate d'éthyle et d'acétal est-elle plus aisée avec l'alcool étendu. Au contraire, la chaleur favorise la préparation des dérivés chlorés; c'est ainsi que Stass, opérant à froid avec de l'alcool à 80°, arriva à l'acétal, tandis que Lieben, en opérant à l'ébullition avec de l'alcool à 45°, obtint de l'acétal chloré. Il est vrai que, dans ce dernier cas, on peut admettre la chloruration ultérieure.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LES OXYDATIONS.

L'influence de l'acidité ne paraît pas devoir être limitée à l'action du chlore sur les alcools, elle s'étend aussi à l'oxydation de ceux-ci par le mélange chromique, et semble avoir été remarquée, sinon étudiée par ceux qui, les premiers, indiquèrent ce procédé de préparation des aldéhydes.

Parmi les produits formés dans l'oxydation des alcools et accompagnant les aldéhydes, il faut noter les éthers correspondants : acétate d'éthyle avec l'aldéhyde ordinaire, isobutyrate d'isobutyle avec l'aldéhyde isobutyrique, valérate d'amyle avec le valéral; à côté de ces impuretés il se forme, dans le cas des deux derniers alcools, une certaine proportion d'acétone par suite de rupture de la molécule, sous l'influence d'une oxydation avancée.

J'ai fait quelques essais avec les alcools butylique et

isoamylique, et j'ai remarqué ce fait que, lorsque l'on emploie une quantité d'acide sulfurique égale ou surtout inférieure à celle indiquée par la théorie, les rendements en aldéhyde sont excessivement mauvais, ils croissent rapidement si l'on ajoute un excès d'acide. La quantité des éthers obtenus varie en sens inverse; mais la différence n'est pas aussi nette que dans le cas d'oxydation sous l'influence du chlore; il y a toujours formation d'aldéhyde même avec un mélange peu acide, et d'éther avec un mélange très acide.

M. Fosseck, pour la préparation de l'aldéhyde isobutyrique, Bouveault et Rousset (¹), pour celle du valéral, ont proposé, afin d'éviter la formation d'acétone, de faire tomber le mélange chromique dans l'alcool; l'oxydant étant ainsi immédiatement détruit par l'excès de réducteur, ne peut donner lieu à la production d'acétone par suite d'une oxydation plus avancée, ou du moins la proportion en est limitée.

Ce procédé a encore un inconvénient : dès le début de l'opération, si l'on emploie un excès d'acide, et tout le temps, dans le cas contraire, on opère en milieu presque neutre, on obtient ainsi, de ce fait, une certaine quantité d'éthers aux dépens des aldéhydes.

Il est donc préférable d'opérer de la façon suivante : l'acide employé en léger excès est partagé en deux parties (égales, par exemple); une est mise avec le bichromate et l'autre mélangée à l'alcool. En faisant arriver d'une façon continue le liquide oxydant dans l'acide sulfoconjugué ainsi formé, on se trouve dans les conditions nécessaires pour avoir le meilleur rendement en aldéhyde et le plus mauvais en éther et acétone.

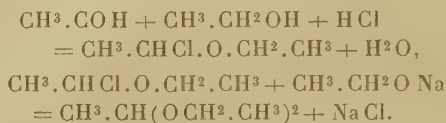
Dans le Travail précité de M. Godefroy, l'acide chro-

(¹) BOUVEAULT ÉT ROUSSET, *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. II, p. 300.

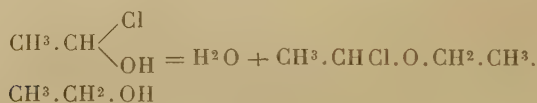
mique mis en liberté par l'acide chlorhydrique se comportait donc comme le chlore, en donnant de l'acétate d'éthyle, ainsi que je l'ai fait remarquer.

RÉACTION DE WURTZ ET FRAPOLLI.

En 1858, Wurtz et Frapolli ⁽¹⁾ en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde, obtinrent un liquide plus tard identifié avec l'oxyde d'éthyle monochloré, donnant de l'acétal avec l'alcoolate de sodium. Ils représentèrent ces deux réactions par les équations suivantes :



La première de ces réactions, difficile à expliquer dans ces conditions, devient excessivement simple en admettant que l'aldéhyde est transformée en alcool chloréthylque par le gaz chlorhydrique et qu'il y a déshydratation sous l'influence de l'acide entre une molécule du produit obtenu et une molécule d'alcool



La formation d'alcool chloréthylque n'est d'ailleurs pas une simple hypothèse ; ainsi que je l'ai indiqué précédemment, M. Lösekann a obtenu l'alcool chlorométhylque par l'action du gaz chlorhydrique sur la formaldéhyde.

Lieben ⁽²⁾ a montré également que l'aldéhyde elle-

⁽¹⁾ WURTZ et FRAPOLLI, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVII, p. 418.

⁽²⁾ LIEBEN, *Lieb. Annalen*, t. CVI, p. 336, et t. CLXXVIII, p. 43.

même, traitée par l'acide chlorhydrique, donnait de l'éther dichloré symétrique



Ici encore l'hypothèse précédente permet de concevoir facilement la réaction :

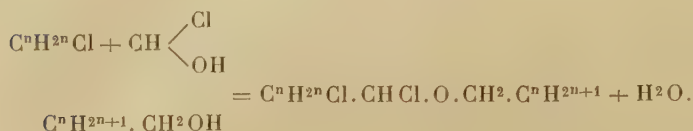


Wurtz et Frapolli avaient remarqué que l'éthylate de sodium réagissant sur l'éther monochloré donnait de l'acétal, mais ce produit s'obtient également par la simple action de l'alcool ; si l'on mélange les deux liquides à froid il y a échauffement et l'action se fait peu à peu ; à l'ébullition elle est plus rapide. L'eau produit aussi cette transformation, mais dans ce cas il y a élimination d'aldéhyde ; c'est pour cette raison que les oxydes chlorés analogues, attirent fortement l'humidité et perdent continuellement de l'acide chlorhydrique. Les alcalis et les carbonates facilitent naturellement la réaction. Pour quelques alcools et dans certains cas particuliers assez rares, il y a production d'alcoolates, mais ces produits sont en général assez mal définis.

Les oxydes chlorés, obtenus d'après la réaction de Lieben, se comportent de même, les alcools donnant les acétals correspondants et l'eau régénérant les aldéhydes.

Ces réactions sont absolument générales. Elles sont cause des complications qui se produisent pendant la chloration des alcools de la série grasse. L'action du chlore sur les alcools éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique, donne directement des alcools dichlorés, lesquels

fournissent les oxydes dichlorés dissymétriques d'après la réaction de Wurtz et Frapolli.



L'alcool méthylique seul, et je n'ai pu jusqu'ici m'expliquer la raison, se comporte d'après la réaction de Lieben.

L'obtention des acétals chlorés indiquée par M. Fritsch⁽¹⁾, n'est donc pas le fait direct de l'action du chlore sur l'alcool éthylique, et leur préparation par ce procédé est due aux réactions secondaires produites sous l'influence de l'eau et de l'alcool pendant le lavage, la saturation de l'acide, etc. D'ailleurs M. Fritsch reconnaît lui-même que, pour avoir un bon rendement, il faut ajouter de l'alcool au liquide chloré.

Lorsque l'on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'alcool et d'aldéhyde, on obtient, suivant les quantités relatives de chaque produit, soit la réaction de Wurtz et Frapolli, soit celle de Lieben; mais comme en général on cherche à avoir un oxyde monochloré, il est préférable d'employer un léger excès d'alcool.

En 1886, MM. Claus et Trainer⁽²⁾ firent remarquer que l'action de l'acide chlorhydrique, sur différents mélanges d'alcools et d'aldéhydes, donnait, à côté des oxydes chlorés, les acétals correspondants non prévus par Wurtz et Frapolli. Comme je l'ai montré précédemment, cette critique n'est pas absolument justifiée; il se peut, en effet, que, lorsque l'on fait réagir le gaz sur un tel mélange, au début l'alcool réagisse sur l'acide chloré, mais cela

(¹) FRITSCH, *Lieb. Annalen*; t. CCLXXIX, p. 288.

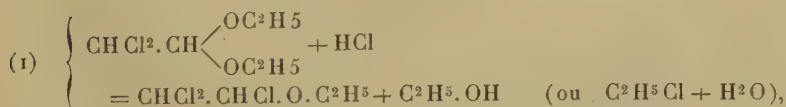
(²) CLAUD et TRAINER, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, p. 3007.

n'a lieu qu'en faible proportion; en tout cas, l'action secondaire n'a pas lieu en faisant tomber, goutte à goutte, l'aldéhyde dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique et fortement refroidi, saturant de nouveau de gaz chlorhydrique et distillant dans le vide la couche éthérée, pour la débarrasser de l'humidité et de l'acide en excès. Mais il faut bien se garder de sécher, et surtout de neutraliser le produit obtenu; les carbonates, sous l'influence du peu d'humidité que renferment toujours les oxydes ainsi préparés, les décomposent facilement, en donnant une certaine quantité d'acétals d'autant plus forte, que le produit était plus humide.

DISCUSSION DE LA THÉORIE DE M. FRITSCH.

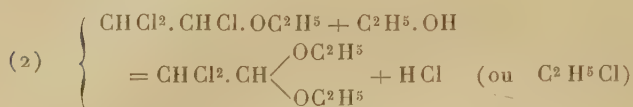
M. Fritsch suppose que l'alcool chloré, réagissant sur l'alcool en excès, donne de l'alcoolate, puis de l'acétal; celui-ci se transformerait ensuite en monochloracétal, puis dichloracétal, lesquels, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donneraient respectivement, les éthers di et trichlorés. Je ne suis pas d'accord, sur ces différents points, avec M. Fritsch.

Si la formation d'alcoolate d'aldéhyde est admissible (en admettant toutefois que ce soit le monochloré), il n'en est pas de même de son passage à l'acétal dès le début et à froid; enfin, la transformation des acétals chlorés en éthers correspondants, est encore plus difficile à expliquer dans les mêmes conditions. Natterer ⁽¹⁾ a signalé, il est vrai, que l'acétal dichloré donne, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'éther trichloré :



(1) NATTERER, *Monatshefte für Chemie*, t. V, p. 496.

mais cette réaction ne se produit qu'à chaud, soit à l'air libre, soit même en tube scellé, comme je l'ai vérifié; elle n'a lieu également qu'avec l'acétal pur exempt d'alcool, car celui-ci déjà à froid, et à plus forte raison à chaud, donne la réaction inverse :



et si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange bouillant d'alcool et d'acétal dichloré, la réaction (1) ne se produira que lorsque tout l'alcool aura été enlevé à l'état de chlorure d'éthyle.

D'autre part, M. Fritsch admet que les alcoolates se forment dès le début puisqu'ils subissent différentes transformations et que finalement les produits que l'on obtient sont des alcoolates; cela paraît assez difficile à concevoir.

A mon avis, les acétals ne sont que des produits secondaires; ils ne persistent d'ailleurs pas et sont détruits par les réactions inverses de celles qui leur ont donné naissance.

Le mécanisme de la formation des différents dérivés qui se succèdent devient dès lors beaucoup plus facile à expliquer.

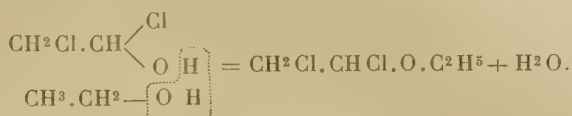
THÉORIE DE LA CHLORURATION DE L'ALCOOL.

Dès le début, le chlore, arrivant dans l'alcool, donne de l'acétate d'éthyle, mais à cause de la concentration la limite d'acidité au-dessous de laquelle l'éther acétique peut se former est vite atteinte, et il se forme de l'alcool monochloré; celui-ci également, et pour les mêmes raisons, ne se produit plus pour une certaine teneur en acide

chlorhydrique. A partir de ce moment la réaction fournit directement de l'alcool éthylique dichloré :



la marche de l'opération devient alors normale ; ce composé prend naissance constamment, mais, sous l'influence déshydratante de l'acide chlorhydrique, il y a formation d'éther dichloré, d'après la réaction de Wurtz et Frapollé :



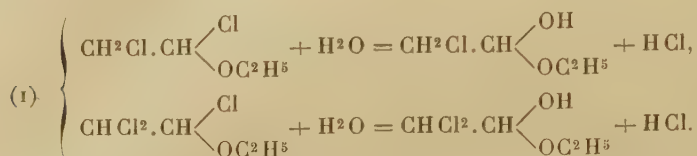
Mais en même temps que cette première série de réactions se produit, le chlore se combine par substitution au composé déjà formé, tout en attaquant l'alcool et lors même que celui-ci est encore en excès, de sorte qu'au lieu d'avoir de l'éther dichloré pur, il est toujours souillé d'éther trichloré



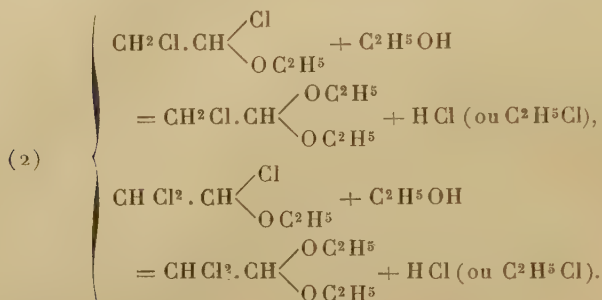
lequel, finalement, se trouve en excès, même en refroidissant constamment et surtout si on laisse la température s'élever un peu. C'est alors que la chloruration devient plus difficile, la substitution du troisième atome par le chlore ne se faisant qu'à chaud.

Il faut alors élever la température, ou tout au moins ne plus refroidir ; l'acide chlorhydrique dont le liquide est saturé se dégage, partie à l'état libre, partie à l'état de chlorure d'éthyle. Deux séries de réactions peuvent se produire : les éthers di et trichlorés se trouvent en présence, d'une part de l'alcool en excès, d'autre part de l'eau formée dans la réaction, ces deux liquides constituant la couche supérieure.

L'eau agit sur les éthers chlorés pour donner les alcoo-
lates correspondants :

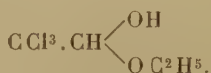


L'alcool, de son côté, donne les acétals



A mesure que la température s'élève, et lorsque l'alcool a complètement disparu, la réaction inverse se produit, l'acide chlorhydrique transforme les acétals en oxydes chlorés et la transformation s'effectue, non seulement pour les composés formés dans cette phase, mais également pour une certaine quantité d'acétals formés dès le début et qui se trouvent dans la couche inférieure du produit de la chloruration à froid. En définitive, les réactions (1) sont les seules qui persistent.

Pendant ce temps, le chlore continue à se substituer à l'hydrogène et transforme les dérivés dichlorés en trichlorés pour arriver finalement à l'alcoolate de chloral



Quant à la couche huileuse qui se dépose à un moment

donné, elle est variable comme composition, suivant la température, la concentration de l'alcool, la vitesse du courant gazeux, etc.; elle est constituée en majeure partie d'oxyde d'éthyle di ou trichloré, le peu d'acétals qu'elle contient provient de l'action de l'alcool sur ces derniers produits avant la saturation du milieu par le gaz chlorhydrique.

CHAPITRE IV.

ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL.

L'action du chlore sur l'alcool propylique normal a été étudiée par MM. W. Spring et E. Tart ⁽¹⁾ qui essayèrent de préparer un chloral propylique analogue au chloral ordinaire, en opérant exactement comme pour la préparation de ce dernier corps; ils ne purent cependant dépasser l'aldéhyde propionique dichlorée dont ils décrivirent un polymère



Ils déterminèrent la constitution de cette aldéhyde par la formation avec l'oxyde d'argent à 170° d'un mélange d'acides acétique et carbonique.

Ils ne firent aucune recherche, ni sur la série des réactions produites, ni sur les corps accompagnant l'aldéhyde dichlorée.

J'ai opéré la chloruration de l'alcool propylique à froid, de la même façon que celle de l'alcool isobutylique; je renvoie pour les détails de l'opération au Chapitre suivant, la chloruration de l'alcool isobutylique ayant été faite la première et m'ayant servi de guide pour les opérations analogues effectuées avec les autres alcools.

Le dispositif est identiquement le même, et les mêmes phénomènes se produisent; la seule différence que l'on

(1) W. SPRING et E. TART, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. III, p. 402.

observe est que la chloruration, pour s'effectuer rapidement dans le cas de l'alcool propylique, demande une lumière plus vive; la présence du soleil est presque nécessaire pendant les journées d'automne et d'hiver pour arriver à la séparation du liquide en deux couches.

L'alcool dont je me suis servi distillait à 98° ; sa densité était $D_4^{15} = 0,808$ et son indice de réfraction n_D à $20^{\circ} = 1,385$.

Une journée entière était nécessaire pour chlorer 400^{gr} d'alcool; dans ces conditions, 550^{gr} de chlore environ étaient absorbés, et le liquide se trouvait séparé en deux couches pesant approximativement

Couche supérieure.....	225^{gr}
Couche inférieure.....	460^{gr}

La couche supérieure, visqueuse, est formée d'eau, d'acide chlorhydrique et d'alcool inattaqué; elle renferme un peu d'aldéhyde propionique chlorée. La couche inférieure, très mobile, est uniquement constituée par de l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique.

Avant d'aller plus loin, je dois indiquer la constitution de l'aldéhyde chloropropionique formant le noyau de tous les corps obtenus.

CONSTITUTION DE L'ALDÉHYDE CHLOROPROPIONIQUE.

Il peut exister deux aldéhydes propioniques monochlorés :

1° L'aldéhyde β -chloropropionique



résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acroléine et distillant à 40° - 45° dans le vide;

2° L'aldéhyde α -chloropropionique

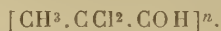


non encore obtenue.

Le point d'ébullition relativement bas de l'aldéhyde que j'avais isolée, ses autres propriétés physiques et chimiques, me firent supposer que le chlore devait être en position α , d'autant plus que M. Étard ⁽¹⁾ dans l'action du brome sur l'alcool propylique avait obtenu le dérivé bibromé α de l'aldéhyde propionique



d'autre part, MM. Tart et Spring, dans l'action du chlore à chaud sur ce même alcool (*loc. cit.*), avaient isolé un polymère de l'aldéhyde propionique α -dichlorée



Le doute n'était donc pas possible; j'ai tenu cependant à vérifier cette constitution.

Alors que le composé de MM. Tart et Spring, qui était un produit de polymérisation, n'attaquait l'hydrate d'argent récemment précipité que vers 170° , celui que j'étudiai était attaqué rapidement à froid, avec échauffement considérable et dépôt d'argent réduit; malgré cela, je n'employais pas cette voie, la quantité d'oxyde d'argent nécessaire étant égale à environ vingt fois le poids de l'aldéhyde, ce qui rendait l'oxydation régulière assez difficile.

J'ai préféré l'emploi comme oxydant du permanganate de potassium; au moins en ce qui concerne les aldéhydes, cette réaction se fait beaucoup mieux en milieu alcalin; or, précisément, la quantité de potasse mise en liberté est plus grande que la quantité d'acide formé; le liquide devient donc de plus en plus alcalin, et l'oxydation de plus en plus nette; dans le cas présent, au contraire, une forte quantité d'acide est produite; il se dégage du chlore et

⁽¹⁾ A. ÉTARD, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIV, p. 753.

l'oxydation se fait très lentement; elle est instantanée si l'on ajoute au préalable un excès de lessive de potasse. Il est facile de reconnaître dans la solution filtrée la présence des acides chlorhydrique, carbonique et acétique (ce dernier à son odeur, à la formation d'acétate d'éthyle en chauffant le résidu sec avec de l'alcool et de l'acide sulfurique et à la décomposition de l'acétate ferrique à l'ébullition).

L'oxydation de l'aldéhyde a donc lieu d'après l'équation



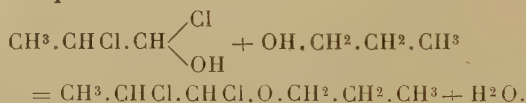
L'aldéhyde obtenue par action du chlore sur l'alcool propylique normal est donc chlorée en position α . Sa constitution est ainsi nettement démontrée.

La formation de cette aldéhyde a lieu par l'intermédiaire de l'alcool propylique dichloré



avec perte d'acide chlorhydrique.

Ce même alcool chloré, en présence de l'alcool propylique en excès et sous l'action déshydratante de l'acide chlorhydrique, donne de l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique



Oxyde de propyle normal dichloré dissymétrique.



Ce produit forme la couche inférieure dans l'action à froid du chlore sur l'alcool propylique normal; on peut le distiller aisément à la pression ordinaire; mais il est préférable de faire le premier fractionnement dans le vide.

La majeure partie distille alors (sous 15^{mm}) entre 78° et 83°; un second fractionnement, soit à la pression ordinaire, soit sous pression réduite, donne le produit pur.

Analyse.

I. Matière.....	gr 0,230
Eau.....	0,143
Acide carbonique.....	0,347
II. Matière.....	0,0695
Chlorure d'argent.....	0,155

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ¹² Cl ² O.
C.....	41,3	42,1
H.....	6,9	7,0
Cl.....	40,7	41,5
O.....	»	9,4

C'est un liquide incolore, très mobile d'une odeur caractéristique, excessivement tenace; il distille à 80° sous la pression de 15^{mm} et à 176° sous la pression 762^{mm}.

Densité.

Poids de substance à 15°.....	48 ^{gr} , 245
Poids d'eau à 4°.....	42 ^{gr} , 711

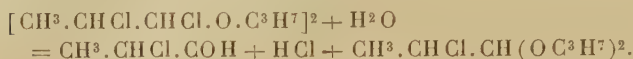
$$D_4^{15} = 1,129.$$

Indice de réfraction.

n_D à 16°.....	1,447
------------------	-------

Ce liquide est miscible avec l'acide acétique, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, les alcools, etc.; il possède les propriétés réductrices de l'aldéhyde α -chloropropionique avec une intensité égale; le nitrate d'argent ammoniopotassique donne à froid un miroir d'argent. Le permanganate de potassium est décoloré dans les mêmes conditions; la réduction dans ce cas est instantanée en présence d'un alcali; la liqueur de Fehling est réduite à chaud.

L'eau décompose à l'ébullition l'oxyde de propyle chloré; il se forme de l'aldéhyde α -chloropionique et du propional dipropylique chloré



A côté de ces produits, on obtient toujours, et en plus ou moins grande abondance, un troisième composé distillant avec régularité à 105° - 109° et se séparant parfaitement de l'aldéhyde distillant au-dessous de 95° ; ce liquide paraît être simplement un mélange à point d'ébullition fixe d'aldéhyde et de propional monopropylique chloré (propylalcoolate d'aldéhyde α -chloropionique)



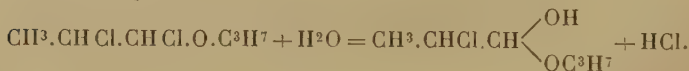
L'analyse élémentaire de ce produit donne des résultats très concordants d'un échantillon à l'autre; ses propriétés physiques (densité, indice de réfraction) ne diffèrent que très peu. Si on le traite par le bisulfite de sodium, il se forme le dérivé de l'aldéhyde α -chloropropionique; le liquide inattaqué est constitué par de l'alcool propylique renfermant un peu de propional dipropylique chloré.

En saturant par l'acide chlorhydrique les parties 105-110 du fractionnement mélangés d'un excès d'alcool propylique, on obtient du propional dipropylique chloré.

Enfin, ce liquide ne renferme pas d'eau; il ne colore pas le sulfate de cuivre desséché.

Le poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) est de 128, ce qui indique donc un mélange de l'aldéhyde (92,5) avec le propional monopropylique chloré (152,5) et non avec l'alcool propylique (60).

Le propional monopropylique chloré prend naissance d'après l'équation



Aldéhyde propionique monochlorée

Hydrate $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{COH} + 2\text{H}^2\text{O}?$ — Les produits $x-100$ résultant de l'action de l'eau sur l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique donnent, après fractionnement, un maximum important à 86° - 88° , paraissant répondre, d'après l'analyse, à la formule $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{COH} + 2\text{H}^2\text{O}$.

Analyse.

	gr
I. Matière	0,312
Eau.....	0,206
Acide carbonique	0,328
II. Matière	0,191
Chlorure d'argent.....	0,222
III. Matière	0,240
Chlorure d'argent.....	0,279

	Trouvé.			Théorie pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}, 2\text{H}^2\text{O}.$
	I.	II.	III.	
C.....	28,7	»	»	28,0
H.....	7,3	»	»	7,0
Cl.....	»	28,7	28,7	27,6
O.....	»	»	»	37,4

Ces nombres ne correspondent pas exactement à l'hydrate à 2 molécules d'eau, et ce liquide paraît plutôt devoir être un mélange à point d'ébullition fixe, formé de 1 molécule d'aldéhyde pour $1,85\text{H}^2\text{O}$. On remarque, d'ailleurs, à la distillation, que l'eau et l'aldéhyde passent séparément, puis se mélangent ensuite.

Densité.

Poids de substance à 15°	12 ^{gr} ,307
Poids d'eau à 4°	9 ^{gr} ,956

$$D_4^{15} = 1,236.$$

Indice de réfraction.

$$n_D \text{ à } 16^\circ = 1,111.$$

Poids moléculaire. — J'ai pensé qu'il serait intéressant de connaître le poids moléculaire de cet hydrate et, à cet effet, j'ai déterminé l'abaissement moléculaire en employant l'acide acétique. Le benzène ne peut servir; il se trouble immédiatement par addition d'une quantité minime de l'hydrate (ce qui montre le peu de stabilité de celui-ci).

Poids de la substance	2 ^{gr} ,335
Point de congélation	{ avant ... 16°,53
	{ après ... 14°,97
Poids de l'acide.....	94 ^{gr} ,02
Poids moléculaire.....	61

Ces résultats permettent de calculer la quantité d'eau contenue dans le mélange; à 1 molécule d'aldéhyde correspond 1,65 H²O, ce qui confirme le nombre fourni par l'analyse élémentaire, le chiffre un peu faible obtenu dans le cas présent étant dû à une légère polymérisation de l'aldéhyde.

J'ai essayé de déshydrater ce composé; le carbonate de potassium, le chlorure de calcium, l'acétate de sodium fondu préconisé pour dessécher le valéral, ne m'ont donné que de mauvais résultats. J'ai essayé l'acide oxalique desséché, lequel est employé pour la préparation de l'aldéhyde acétique monochloré; en distillant l'hydrate sur l'acide, il passe encore une notable quantité d'eau; pensant que le déshydratant aurait plus d'action à froid, j'ai opéré de la façon suivante: l'acide était dissous dans le liquide à chaud, puis abandonné au refroidissement; il cristallisait alors; les cristaux étant essorés à la trompe, l'aldéhyde était alors soumise au fractionnement, mais elle renfermait encore une notable quantité d'eau et, de

plus, de l'acide chlorhydrique; le point d'ébullition était notablement abaissé (maximum à 80° - 82°).

L'emploi du sulfate de cuivre desséché, pour la déshydratation, ne donne pas de meilleur résultat.

J'ai eu alors recours à l'acide sulfurique. A cet effet, l'aldéhyde et l'acide, préalablement refroidis à -20° au moyen de chlorure de méthyle, étaient mélangés peu à peu à volumes égaux. L'acide se colore légèrement en brun. La décantation des deux liquides est peu aisée à cause de leur viscosité; il faut distiller une première fois l'aldéhyde très rapidement, pour éviter son contact prolongé à chaud avec l'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide chlorhydrique qui s'accumule dans les têtes et, après quelques tours de fractionnement, on obtient l'aldéhyde α chloropropionique sèche distillant à 86° .

Aldéhyde α -chloropropionique $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{COH}$. — L'aldéhyde, desséchée comme il vient d'être indiqué, donne à l'analyse :

I. Matière	gr 0,153
Eau.....	0,075
Acide carbonique.....	0,217
II. Matière	0,227
Eau.....	0,110
Acide carbonique.....	0,323
III. Matière	0,323
Chlorure d'argent.....	0,506

	Trouvé.			Théorie pour $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}$.
	I.	II.	III.	
C.....	38,7	38,7	»	38,9
H.....	4,9	5,3	»	5,4
Cl.....	»	»	38,7	38,4
O.....	»	»	»	17,3

L'aldéhyde chloropropionique α ainsi obtenue constitue

un liquide très mobile, d'une odeur vive et piquante rappelant celle du chloral et excitant le larmoiement; il est à remarquer que l'addition d'eau modifie ces propriétés; ainsi l'hydrate précédemment décrit et le composé en partie déshydraté par l'acide oxalique sec, ont une consistance oléagineuse et une odeur plus douce. Cette aldéhyde est légèrement soluble dans l'eau; elle est miscible avec le benzène, l'éther, les alcools, le sulfure de carbone, l'acide acétique, etc.

Densité.

Poids de la substance à 15°.....	11 ^{gr} ,772
Poids de l'eau à 4°.....	9 ^{gr} ,956

$$D_4^{15} = 1,182.$$

Indice de réfraction.

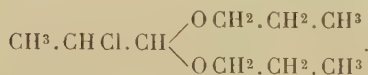
$$n_D \text{ à } 17^\circ = 1,431.$$

Elle réduit immédiatement à froid le nitrate d'argent ammoniopotassique, le permanganate de potassium et, à chaud, la liqueur de Fehling. Elle colore en rouge persistant le bisulfite de rosaniline et donne un dérivé bisulfitique cristallisant en larges lamelles nacrées.

Contrairement aux autres aldéhydes de la série grasse, chlorées ou non, l'aldéhyde chloropropionique α paraît ne devoir se polymériser que très difficilement.

L'acide sulfurique, soit à la température ordinaire, soit à -20° , et quel que soit le temps de contact, ne donne lieu à aucune cristallisation; il en est de même de l'acide chlorhydrique. Cependant, je ferai remarquer qu'ayant pris le poids moléculaire, par la méthode cryoscopique (acide acétique), d'un échantillon renfermant une certaine quantité d'acide chlorhydrique et préparé depuis plusieurs jours, j'ai obtenu ainsi 128 au lieu de 92,5, ce qui montre évidemment un commencement de polymérisation, bien faible, il est vrai.

α-Chloropropional dipropylique.



Ce composé s'obtient par l'action de l'eau sur l'oxyde de propyle dichloré dissymétrique



mais la simple action d'un courant de vapeur d'eau n'est pas suffisante pour détruire entièrement le composé primitif. L'analyse du liquide ainsi obtenu donne toujours des nombres trop élevés pour le chlore, trop bas pour le carbone; il est de toute nécessité, pour avoir un produit pur, de faire bouillir les produits distillants au-dessus de 150° de la première opération, avec une lessive alcaline très étendue. On obtient ainsi un liquide beaucoup plus limpide.

Analyse.

I. Matière.....	gr 0,284
Eau.....	0,243
Acide carbonique.....	0,576
II. Matière.....	0,200
Eau.....	0,169
Acide carbonique.....	0,403
III. Matière.....	0,305
Ag Cl.....	0,233

	Trouvé.			Théorie pour C ³ H ¹² ClO ² .
	I.	II.	III.	
C.....	55,3	55,0	»	55,5
H.....	9,5	9,4	»	9,8
Cl.....	»	»	18,9	18,3
O.....	»	»	»	16,4

Étant donnée la formule de l'aldéhyde, ce composé répond à la constitution suivante :



C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une légère odeur ; il est insoluble dans l'eau et miscible avec le benzène, l'éther, les alcools, le sulfure de carbone, l'acide acétique, etc.

Densité.

Poids de substance à 15°..... 9^{gr},857

Poids de l'eau à 4°..... 9^{gr},956

$$D_4^{15} = 0,990.$$

Indice de réfraction.

$$n_D \text{ à } 16^\circ = 1,430.$$

Le chloropropional dipropylique distille sans décomposition à 203° sous la pression 0^m.755 ; il n'a pas de pouvoir réducteur ; cependant à l'ébullition, le nitrate d'argent ammonio-potassique est légèrement réduit.

Éthane hexachloré.

Lorsque l'on opère la chloruration de l'alcool propylique au soleil, et que, vers la fin de l'opération, l'absorption devenant plus difficile, une partie échappe à la réaction, les parois des flacons laveurs sont quelquefois tapissées de magnifiques cristaux possédant une odeur fortement camphrée, fondant à 180°. Ce produit recueilli est de l'éthane hexachloré C²Cl⁶.

Analyse.

Matière..... 6^{gr},076

Chlorure d'argent..... 6^{gr},275

Trouvé. Théorie C²Cl⁶.

Cl..... 89,4 pour 100 90,0 pour 100

J'ai observé également la formation de ce produit dans l'action du chlore sur d'autres alcools, notamment l'isobutylique; il résulte de la destruction complète par le chlore de produits entraînés par le courant gazeux.

CHAPITRE V.

ALCOOL ISOBUTYLIQUE.

L'action du chlore sur l'alcool-isobutylique a fait l'objet de mes premières recherches. Pour exposer plus nettement la série des phénomènes qui se passent, je vais diviser ce travail en plusieurs paragraphes :

§ I. — Action du chlore sur l'alcool pur et froid.

§ II. — Action du chlore en présence d'un grand excès d'eau.

§ III. — Action du chlore en présence de certains agents particuliers.

§ IV. Action du chlore dans un cas quelconque.

Cette classification, que j'ai suivie au cours de mon travail, m'a permis d'éclaircir assez aisément la série des phénomènes qui se passent dans le cas général, lequel de prime abord paraît excessivement complexe. L'étude de la chloration de cet alcool une fois achevée m'a permis d'aborder avec moins de difficultés l'action du chlore sur les autres alcools primaires, notamment l'alcool éthylique la série des réactions qui se passent n'ayant été expliquée jusqu'ici que d'une façon incomplète.

§ I. — ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL PUR ET FROID.

Cette action n'a fait jusqu'ici l'objet d'aucun travail. L'alcool dont je me suis servi distillait à 108° , il avait une densité $D_4^{15} = 0,803$ et un indice de réfraction n_D à $16^{\circ} = 1,396$.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore sec, dans

l'alcool isobutylique pur et froid et dans l'obscurité, l'attaque est absolument nulle, l'alcool dissout des quantités considérables de chlore et le mélange peut rester ainsi très longtemps sans qu'il y ait d'action sensible; si l'on expose alors à la lumière diffuse la décoloration se produit peu à peu et le liquide s'échauffe.

En faisant arriver le chlore dans l'alcool à la lumière diffuse la réaction commence au bout d'un temps plus ou moins long puis s'accélère rapidement; elle se continue même dans l'obscurité, mais dans ce cas la fin de l'attaque se produit plus tôt.

La température s'élevant progressivement, il est nécessaire de refroidir énergiquement, principalement au début, pour éviter les réactions secondaires, le liquide reste complètement incolore et au bout d'un certain temps se sépare en deux couches.

La couche supérieure est huileuse; au contraire, la couche inférieure est très mobile et très fluide.

La couche supérieure est formée d'un mélange d'eau produite dans la réaction, d'alcool isobutylique et d'acide chlorhydrique; elle possède les propriétés réductrices des aldéhydes, à cause de la présence en faible quantité d'aldéhyde isobutyrique chlorée.

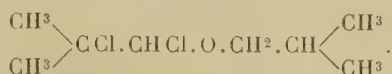
Avant de passer à l'étude de la couche inférieure; je signalerai la formation, sur les parois des flacons laveurs, de cristaux nombreux d'éthane hexachloré dont j'ai déjà parlé à la fin du Chapitre précédent.

Étude de la couche inférieure.

La couche inférieure est formée d'un seul et unique produit renfermant très peu d'acide chlorhydrique, exempt d'eau et d'alcool; ce produit peut être fractionné à la pression ordinaire, mais il est de beaucoup préférable, pour l'avoir pur directement, de le distiller dans le vide.

La majeure partie distille entre 82° et 85° sous la pression de 15^{mm}; le tout passant complètement entre 75° et 90°.

Ce liquide pouvant s'obtenir ainsi en quantité considérable, est l'oxyde d'isobutyle dichloré, dissymétrique.



Analyse.

I. Matière.....	0,270 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,484
Eau.....	0,200
II. Matière.....	0,257
Acide carbonique.....	0,457
Eau.....	0,1905
III. Matière.....	0,157
Chlorure d'argent.....	0,2225
IV. Matière.....	0,168
Chlorure d'argent.....	0,237

	Trouvé.				Théorie pour C ² H ¹⁰ Cl ² O.
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	48,6	48,5	»	»	48,2
H.....	8,2	8,2	»	»	8,05
Cl.....	»	»	35,0	34,9	35,7
O.....	»	»	»	»	8,05

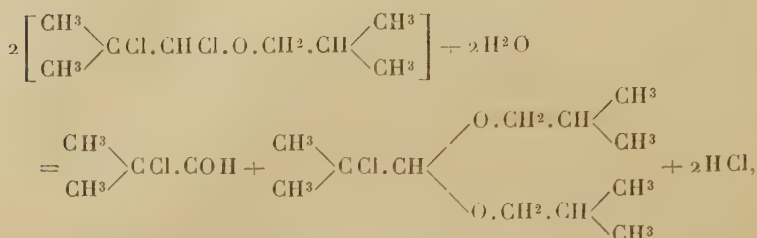
I. Produit distillé à la pression atmosphérique (193°-194°).

II. » » dans le vide (83°, 15^{mm}).

Constitution de l'oxyde d'isobutyle dichloré.

Le produit de l'action du chlore sur l'alcool isobutylique, distillé avec de l'eau, ou agité avec une lessive alcaline, se trouve scindé en aldéhyde chlorisobutyrique S + (CH³)².CCl.CO H, et en isobutyral diisobutylique

monochloré $(\text{CH}^3)_2\text{CCl}.\text{CH}.\text{(OC}^4\text{H}^9)_2$ d'après l'équation



ce qui établit nettement sa constitution.

Propriétés de l'oxyde d'isobutyle dichloré.

Cet oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique est un liquide très mobile, réfringent, bouillant à $192^\circ, 5$ sous la pression de 760^{mm} et à 83° sous la pression de 15^{mm} .

Densité.

Poids de la substance à 15° $10^{\text{gr}}, 265$

Poids de l'eau à 4° $9^{\text{gr}}, 956$

$$D_4^{15} = 1,031.$$

Indice de réfraction.

$$n_D \text{ à } 19^\circ = 1,437.$$

C'est un corps possédant une odeur éthérée très agréable lorsqu'il vient d'être fraîchement distillé dans le vide; mais il ne tarde pas à émettre l'odeur d'acide chlorhydrique par suite d'une légère décomposition sous l'influence de l'humidité.

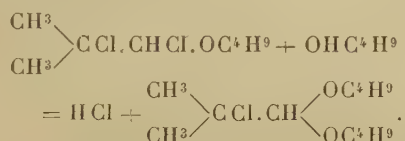
L'eau n'a qu'une action excessivement lente à froid sur ce liquide, mais, à 90° - 100° , elle le décompose avec énergie; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique et le produit se trouve scindé en aldéhyde chlorisobutyrique α et en isobutyral diisobutylique α monochloré



Les alcalis, la chaux, la baryte provoquent également une décomposition et l'oxyde est assez peu stable en présence de ces réactifs pour que, si l'on en verse une certaine quantité à leur surface, la réaction se produise d'elle-même au bout de peu de temps; l'attaque commence en un point, se propage dans toute la masse et une grande partie de l'acide chlorhydrique se dégage, *quels que soient l'excès et la concentration de l'alcali*.

Avec les alcalis solides, l'action est encore plus énergique, mais on recueille, dans ce cas, de l'alcool isobutylique; en outre, si l'on épuise par l'éther la solution additionnée d'acide sulfurique, on retire une certaine quantité d'acide oxy-isobutyrique fondant à 79°.

L'alcool isobutylique, miscible à froid avec l'oxyde d'isobutyle dichloré, le décompose à l'ébullition; il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient encore de l'isobutyral diisobutylique chloré :



Cette dernière réaction explique l'action de l'eau sur l'oxyde d'isobutyle chloré; on peut admettre que, en présence d'un excès d'eau à chaud, ce composé donne naissance aux éléments qui l'ont formé : acide chlorhydrique, aldéhyde, alcool; ce dernier réagit sur le produit non décomposé, en donnant l'isobutyral chloré; de même, le dégagement d'acide chlorhydrique, qui se produit dans la décomposition en présence des alcalis, trouve facilement son explication : l'alcool, mis en liberté dans une première phase de la réaction, réagit à son tour, et l'acide qui se forme, n'étant pas en contact direct avec l'alcali, se dégage librement.

La pureté de l'oxyde chloré obtenu de premier jet pro-

vient de l'insolubilité de ce corps dans le mélange d'eau, d'alcool et d'acide formant la couche supérieure; il est donc de toute nécessité de ne pas distiller le produit brut avant la séparation complète des deux couches.

L'isobutylate de sodium et les composés analogues réagissent de la même façon que les alcools sur l'oxyde d'isobutyle dichloré; la réaction se passe à froid.

Aldéhyde chlorisobutyrique α .

L'action du chlore sur l'aldéhyde isobutyrique



ne donne pas d'aldéhyde chlorée correspondante. En étudiant cette réaction, Barbaglia (¹) obtint ainsi de l'acétone monochlorée $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^2\text{Cl}$, qu'il supposa d'abord être l'aldéhyde propionique monochlorée $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{COH}$. Mais il reconnut bientôt que le produit, soi-disant pur, qu'il avait employé, renfermait de l'acétone qui se forme également dans l'oxydation de l'alcool isobutylique. Les deux produits ne peuvent être séparés, car ils se combinent tous les deux au bisulfite de sodium; ils ont le même point d'ébullition et possèdent les mêmes propriétés et les mêmes réactions.

Cependant, il est vraisemblable de croire que l'action du chlore sur l'aldéhyde isobutylique pure, exempte d'acétone, se transformerait au moins partiellement en acétone chlorée.

Barbaglia obtint également dans cette même réaction, sous l'influence de l'acide chlorhydrique formé, de la paralaldéhyde isobutyrique sur laquelle le chlore ne paraît pas avoir d'action.

L'aldéhyde chlorisobutyrique α s'obtient aisément au

(¹) BARBAGLIA, *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 276 et 562.

moyen des produits de chloruration de l'alcool isobutylique soit en décomposant, par la vapeur d'eau, l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique, soit en chauffant, avec de l'anhydride acétique ou de l'acide oxalique desséché, l'isobutyral diisobutylique chloré. Les deux opérations s'entraînant d'ailleurs, puisque le dernier produit est le résidu de la première opération et peut fournir autant d'aldéhyde.

Dans un cas comme dans l'autre, les produits 80-100 sont réunis, l'aldéhyde est excessivement difficile à sécher complètement, le mieux est de la laisser en contact avec de l'acide oxalique desséché, puis de la distiller au bain d'huile sur une nouvelle portion. En fractionnant ensuite avec une colonne Lebel de 3° en 3°, on obtient le produit pur entre 88° et 91°, après deux ou trois distillations.

Analyse.

I. Matière.....	gr 0,2465
Acide carbonique.....	0,4045
Eau.....	0,151
II. Matière.....	0,3005
Chlorure d'argent.....	0,411

	Trouvé.	Théorie pour C ⁴ H ⁷ ClO.
C.....	44,7	45,1
H.....	6,8	6,6
Cl.....	33,8	33,3
O.....	»	15,0

Cette aldéhyde est un liquide incolore, mobile, d'une saveur piquante, puis amère, laissant une impression désagréable à la bouche pendant un certain temps; son odeur rappelle celle du chloral sans toutefois provoquer le larmoiement. Elle bout à 90° et ne se congèle pas à —20°.

*Densité.*Poids de substance à 15°..... 13^{gr}, 1025Poids de l'eau à 4°..... 12^{gr}, 4266

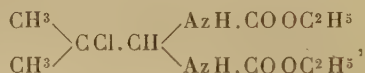
$$D_4^{15} = 1,053.$$

L'aldéhyde chlorisobutyrique α brûle avec une flamme fuligineuse bordée de vert, elle réduit facilement à froid la liqueur de Fehling, le permanganate de potassium, le nitrate d'argent ammonio-potassique. Elle se combine au bisulfite de sodium en donnant le dérivé



cristallisant en fines écailles chatoyantes, d'où il est très difficile de régénérer l'aldéhyde.

Elle se combine facilement à l'uréthane sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en donnant le chlorisobutylidène-uréthane



fondant à 122°. L'uréthane, soluble en toute proportion à chaud dans l'aldéhyde, cristallise par refroidissement; en faisant passer l'acide chlorhydrique, la cristallisation n'a pas lieu, mais, après précipitation par l'eau, il se dépose une huile lourde, qui ne tarde pas à cristalliser.

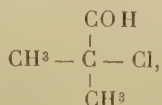
Le chlorisobutylidène-uréthane est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, l'aldéhyde chlorisobutyrique α se polymérise en donnant la paraldehyde correspondante $(\text{C}^4 \text{H}^7 \text{ClO})^3$, qui sera étudiée ultérieurement; cette transformation, qui demande plusieurs jours, peut même exiger plusieurs mois, si le produit est peu acide.

Avec l'acide sulfurique, la polymérisation a lieu de suite.

Constitution de l'aldéhyde chlorée.

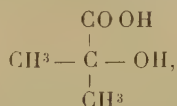
Déjà *a priori* on pouvait donner, à ce composé dérivé de l'alcool isobutylique, la formule de constitution suivante :



le chlore ayant plus de tendance à se substituer à l'hydrogène relié au carbone tertiaire.

Cette constitution est nettement établie par l'oxydation qui en a été effectuée au moyen du permanganate de potassium alcalin, ajouté en solution étendue et froide jusqu'à coloration rose persistante. A cet effet, j'ai employé 10^{gr} d'aldéhyde que j'ai placée dans un flacon avec 1^{lit} d'eau et j'ai ajouté peu à peu une solution de permanganate au centième, en agitant vigoureusement après chaque addition de réactif. La décoloration du permanganate est immédiate.

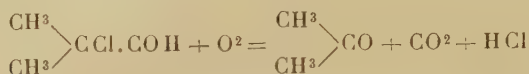
Dans cette opération, tout le chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique, et une portion de la matière se transforme en acide carbonique et en acétone $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3$ que l'on recueille en distillant la solution filtrée; on peut alors la caractériser dans les premières eaux par sa conversion en iodoforme au moyen de l'iode et de l'ammoniaque, et la réduction du nitrate d'argent ammoniaco-potassique; cette oxydation donne également de l'acide oxyisobutyrique



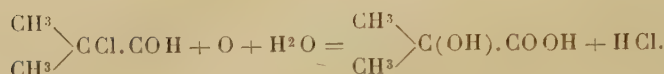
que l'on sépare par l'éther après avoir acidulé par l'acide

sulfurique. On obtient ainsi des cristaux hygroscopiques, fusibles à 79°.

L'oxydation par le permanganate se produit donc des deux façons suivantes :



et



Paraldéhyde chlorisobutyrique α.

Les dérivés chlorés et bromés des aldéhydes de la série grasse sont en général fort mal connus au point de vue de leurs propriétés; certains sont indiqués comme solides, d'autres comme liquides, enfin on a décrit des produits de polymérisation sans poids moléculaire fixe. Je me suis efforcé, sur la matière précédemment décrite, de préciser les conditions dans lesquelles les corps solides peuvent prendre naissance, soit par cristallisation de l'aldéhyde suffisamment purifiée, soit par hydratation ou polymérisation.

Le chlorisobutyral ne se congèle pas à —20° et ne donne pas d'hydrate par refroidissement, mais après divers essais, je suis arrivé à polymériser régulièrement cette substance au moyen de l'acide sulfurique concentré. A cet effet, l'aldéhyde est agitée quelques instants avec la moitié de son volume d'acide à 66°, le mélange brunit, s'échauffe fortement puis finalement se prend en un magma de fines aiguilles; on lave à grande eau pour enlever l'acide, puis on presse entre des doubles de papier à filtre pour débarrasser le produit obtenu d'une matière huileuse d'odeur désagréable qui la souille.

Il importe de ne pas laisser l'acide trop longtemps en

contact, sinon la quantité de produit huileux augmente, et, naturellement, il ne reste plus du dérivé solide. Je n'ai pu déterminer la nature du liquide quoiqu'en ayant une certaine quantité; il distille, en effet, sans arrêt fixe, depuis 150° jusqu'au delà de 360°.

Les cristaux peuvent être facilement purifiés; on les débarrasse d'une légère odeur qui les accompagne, en les dissolvant dans l'acide acétique cristallisable, puis en précipitant la solution par l'eau; pour les avoir parfaitement blancs, on utilise la propriété qu'ils possèdent d'être facilement entraînés par la vapeur d'eau.

On obtient ainsi de fines aiguilles absolument blanches, inodores, insipides; insolubles dans l'eau et se volatilisant très facilement avec la vapeur de ce dernier liquide, déjà avant 100° en tapissant les parois des appareils chauffés au bain-marie de longues aiguilles transparentes.

Analyse.

		gr
I. Matière.....		0,163
Acide carbonique.....		0,267
Eau.....		0,095
II. Matière.....		0,2065
Chlorure d'argent.....		0,2805
		Théorie
		pour
	Trouvé.	(C ⁴ H ⁷ ClO) ^x .
C.....	44,7	45,1
H.....	6,5	6,6
Cl.....	33,5	33,3
O.....	»	15,0

Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode cryoscopique au moyen de l'acide acétique :

Acide employé.....	46 ^{gr} ,6
Substance.....	0 ^{gr} ,986
Abaissement.....	0°,25

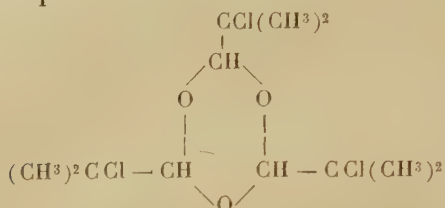
$$Pm = \frac{100 \times 38,6 \times 0,986}{46,6 \times 0,25} = 326^{\circ},$$

Théorie pour C¹²H²¹Cl³O³..... 319,5

Ce polymère est donc bien la paraldéhyde chlorisobutyrique α



à laquelle on peut assigner la formule admise pour ces sortes de composés :



La paraldéhyde chlorisobutyrique α purifiée, comme il a été indiqué précédemment, fond à 107° . Chauffée au bain d'huile au-dessus de ce point, elle commence à se sublimer vers 110° en fines lamelles irisées atteignant plusieurs centimètres de longueur. Si le produit est humide, la sublimation commence au-dessous de 100° , probablement par suite d'un léger entraînement par la vapeur d'eau. Si l'on maintient quelque temps la température entre 110° et 120° , le liquide brunit légèrement, le produit ne se sublime plus, et il se dégage une odeur piquante; par refroidissement, la substance se solidifie complètement.

Si l'on cherche à distiller ce produit, le thermomètre s'élève de 90° à 267° sans arrêt fixe. Le liquide obtenu réduit la liqueur de Fehling. très facilement et possède très fortement l'odeur piquante indiquée plus haut. Si la distillation a été faite rapidement, ce liquide redevient complètement solide en un jour ou deux; si elle est lente, par refroidissement dans le chlore de méthyle, le liquide donne quelques cristaux qui se redissolvent en revenant à la température ordinaire; en l'abandonnant à lui-même, il se produit, au bout de quelques jours, un commencement de solidification, mais celle-ci n'est jamais complète, même après plusieurs mois.

La paraldéhyde chlorisobutyrique α est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique, les carbures légers de pétrole, le méthylal, etc. La solution éthérée donne par évaporation de magnifiques prismes clinorhombiques de 1^{cm} ou 2^{cm} de long.

Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal-potassique, nettement mais beaucoup plus difficilement que le produit liquide; il faut opérer au bain-marie, en tube à essai bouché, pour éviter la perte de la matière par entraînement.

Isobutyral diisobutylique chloré.

L'isobutyral chloré renfermant deux molécules d'alcool isobutylique



s'obtient aisément en traitant l'oxyde isobutyle dichloré dissymétrique par l'eau, ou mieux par l'alcool isobutylique à l'ébullition, ou par l'isobutylate de sodium à froid.

Analyse.

I. Matière.....	gr 0,1955
Acide carbonique	0,435
Eau.....	0,189
II. Matière.....	0,301
Acide carbonique.....	0,663
Eau.....	0,284
III. Matière.....	0,295
Chlorure d'argent.....	0,198
IV. Matière	0,270
Chlorure d'argent.....	0,183
V. Matière.....	0,3195
Chlorure d'argent.....	0,215

	Trouvé.					Théorie pour $C^{12}H^{25}ClO^2$.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	60,7	60,1	»	»	»	60,89
H	10,7	10,5	»	»	»	10,57
Cl	»	»	16,6	16,7	16,6	15,97
O	»	»	»	»	»	18,57

C'est un liquide d'une odeur agréable et douce, bouillant à 218° , sous la pression de 760^{mm} et à 102° sous la pression de 15^{mm} .

Densité.

Matière à 15° $39^{gr},9575$

Eau à 4° $42^{gr},711$

$$D_4^{15} = 0,9355$$

Indice de réfraction.

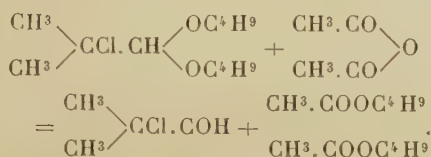
$$n_D \text{ à } 17^{\circ} = 1,428.$$

La constitution de ce corps a été établie par l'action de l'anhydride acétique et celle de l'uréthane.

1° *Action de l'anhydride acétique.* — Les deux liquides sont miscibles à froid et n'agissent pas l'un sur l'autre à la température de l'ébullition; mais si l'on chauffe à 200° en tube scellé, il se forme de l'aldéhyde chlorisobutyrique et de l'acétate d'isobutyle assez difficiles à séparer l'un de l'autre par fractionnement; il est préférable d'employer le bisulfite de sodium qui se combine à l'aldéhyde, en même temps qu'il détruit l'excès d'anhydride.

Après essorage du précipité à la trompe, la couche supérieure du liquide qui passe séchée sur du chlorure de calcium, bout exactement à $115-116^{\circ}$, et présente tous les caractères de l'acétate d'isobutyle : odeur, densité, formation d'alcool isobutylique et d'acide acétique par saponification.

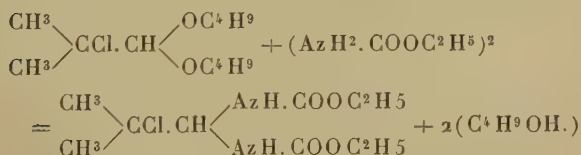
L'équation suivante représente cette action de l'anhydride :



2° *Action de l'uréthane.* — On sait que les uréthanes donnent avec les acétals les mêmes produits de condensation qu'avec les aldéhydes. J'ai employé cette réaction pour contrôler la constitution de l'isobutyral diisobutylique chloré.

Le carbamate d'éthyle est soluble en toutes proportions à chaud dans ce liquide, et cristallise intact par refroidissement ; cette cristallisation n'a pas lieu au bout de vingt-quatre heures, si l'on sature le tout d'acide chlorhydrique ; mais en précipitant par l'eau, il se dépose une huile dense qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline semi-fluide ; après essorage à la presse pour enlever l'alcool isobutylique souillant le produit, on peut le faire cristalliser dans l'alcol, l'éther, le benzène, d'où il se dépose en magnifiques cristaux fusibles à 122°, identiques avec ceux de chlorisobutylidène-uréthane, que j'ai obtenus par action directe de l'aldéhyde sur l'uréthane également après saturation de l'acide chlorhydrique.

L'équation suivante représente l'action de l'uréthane :



Action de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'alcool isobutylique et d'aldéhyde chlorisobutyrique α .

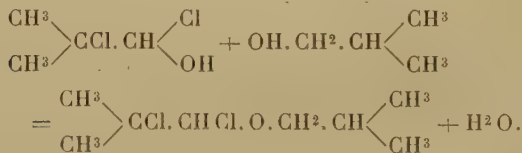
La constitution des corps qui précèdent et le mécanisme des phénomènes qui se succèdent dans l'action du chlore sur l'alcool isobutylique, me paraissent suffisamment élucidés par les recherches ci-dessus décrites ; mais dans le but de confirmer par voie synthétique les résultats obtenus, j'ai saturé un mélange d'aldéhyde chlorisobutyrique α , bouillant à 90° , et d'alcool isobutylique bouillant à 108° , par du gaz chlorhydrique sec.

Le liquide s'est séparé en deux couches ; l'alcool en excès et l'eau formée constituaient la couche supérieure ; le produit placé à la partie inférieure distillait complètement entre 190° et 195° ; traité par l'eau à l'ébullition, il a régénéré la moitié de l'aldéhyde employée et a donné l'isobutyral diisobutylique chloré, distillant entre 215° et 220° .

L'aldéhyde chlorisobutyrique α se transformait donc au contact de l'acide chlorhydrique en alcool dichloré analogue à celui formé par action directe du chlore.



Sous l'influence déshydratante de l'acide chlorhydrique, ce dérivé se condensait avec l'alcool isobutylique pour donner l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique.



§ II. — ACTION DU CHLORE EN PRÉSENCE D'UN GRAND EXCÈS D'EAU.

On a vu précédemment que l'action du chlore sur l'alcool isobutylique donnait de l'aldéhyde chlorisobutyrique α , laquelle en présence de l'acide chlorhydrique formé dans la réaction fournit, avec l'alcool inattaqué, l'oxyde d'isobutyle dichloré, dissymétrique. Il résulte de ce fait que les rendements en aldéhyde ne sont pas très bons, étant donné surtout que l'entraînement par la vapeur d'eau ne régénère que la moitié de ce composé. Cette aldéhyde pouvant être intéressante par ses réactions, j'avais pensé l'obtenir directement et en grande quantité, en empêchant la réaction secondaire de se produire; en diluant, par exemple, l'acide chlorhydrique formé au moyen d'un grand excès d'eau.

A cet effet, j'ai dissous 700^{gr} d'alcool isobutylique dans 7^{lit} d'eau et j'ai fait passer dans le liquide, exposé au soleil, un courant lent et régulier de chlore. Le gaz est immédiatement absorbé et l'on voit, au fur et à mesure que les bulles diminuent, des gouttelettes huileuses se former et remonter à la surface.

La couche supérieure assez abondante qui se produit dans ces conditions est décantée, puis lavée avec un peu d'eau; elle ne renferme pas de chlore. Le liquide soumis à la distillation fractionnée est constitué en majeure partie d'alcool inattaqué renfermant une certaine quantité d'isobutyrate d'isobutyle distillant entre 145° et 150°.

J'ai obtenu ainsi le premier jour 180^{gr} de produit insoluble contenant environ 15 pour 100 d'éther et le second jour 75^{gr} en renfermant 30 pour 100.

L'alcool inattaqué, provenant de ces deux opérations, ayant été dissous de nouveau dans la même eau et soumis à l'action du chlore, une nouvelle quantité d'isobutyrate d'isobutyle a été obtenue. Mais au bout de deux ou trois

jours, la chloruration devient plus difficile, le liquide se colore légèrement en jaune et l'on constate la formation de produits chlorés. En fractionnant le liquide, la température indiquée par le thermomètre s'élève et l'on obtient, à côté de l'isobutyrate d'isobutyle, son dérivé chloré, bouillant à 183°,



lequel sera étudié dans un paragraphe suivant.

Le liquide aqueux recueilli avant que l'action du chlore ne soit trop avancée réduisait fortement le nitrate d'argent ammoniopotassique et le permanganate de potassium alcalin; il renfermait une forte proportion d'acétone que j'ai pu caractériser par formation d'une certaine quantité d'iodoforme avec l'iode et la potasse.

Ce même liquide, saturé par du carbonate de sodium, a été évaporé en grande partie puis, après séparation du chlorure de sodium, par essorage à la trompe, il a été acidifié et épuisé par l'éther. J'ai obtenu ainsi, après évaporation du solvant, une vingtaine de grammes d'acide qui ont été soumis à la distillation fractionnée.

Les produits distillant avant 125° (25 pour 100) renfermaient, outre l'eau, les acides acétique et formique; ce liquide réduisait l'azotate d'argent, le chlorure mercurique; il donnait un abondant précipité d'oxyde de fer par ébullition avec le perchlorure; distillé avec l'ammoniaque, il y avait formation d'acétamide.

Entre 150° et 160° il y avait un peu d'acide isobutyrique (10 pour 100).

De 160° à 200° distillait sans point absolument fixe la majeure partie du liquide (40 pour 100). Une décomposition assez nette caractérisée par un dégagement d'acide chlorhydrique me fit présumer la présence de l'acide chlorisobutyrique. Celui-ci, d'ailleurs mal connu, est indiqué comme distillant vers 180°-190° en se décomposant. J'avais malheureusement trop peu de liquide pour

en faire l'étude, je me contentai de le séparer en deux fractions 160°-180°, 180°-200°. Ce liquide ne changea pas d'aspect pendant un an et demi, mais, au bout de ce temps, la fraction 160°-180° se prit en masse; la substance solide, insoluble dans l'éther, put, grâce à cette propriété, être séparée facilement du liquide non transformé. Soumise à l'analyse, elle donna des nombres correspondant à l'acide méthacrylique (plus exactement méthylacrylique).

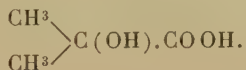


La fraction 180°-200° resta complètement liquide, même après addition de la substance polymérisée, elle paraît donc formée en partie d'acide chlorisobutyrique.



lequel, par perte d'acide chlorhydrique, donnait l'acide méthacrylique qui domine dans la portion 160°-180°; quant au produit solide, c'est un dérivé de polymérisation de ce dernier acide sur lequel je reviendrai ultérieurement.

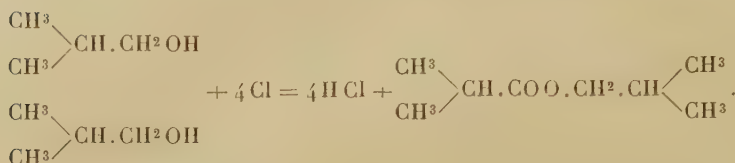
Enfin, le liquide distillant entre 200° et 220° laisse déposer, au bout de quelques jours, des cristaux fondant, après essorage et cristallisation dans l'éther à 78°, lesquels ont été caractérisés comme formés d'acide oxyisobutyrique (Eb., 212°)



L'action du chlore sur l'alcool isobutyrique absolu et celle sur le même produit étendu d'eau sont donc totalement différentes, j'ai d'ailleurs fait quelques remarques à ce sujet à propos de la chloruration de l'alcool éthylique, je n'y reviendrai donc pas; je ferai remarquer simplement qu'ici la différence est excessivement nette.

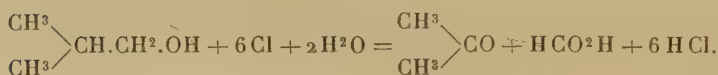
A quoi attribuer cette formation d'isobutyrate d'isobutyle? Malgré la présence, dans les résidus de l'opération, d'une certaine quantité d'acide isobutyrique, on ne peut admettre l'éthérification; la température et la dilution de l'alcool rendent cette hypothèse inadmissible.

Le plus simple est d'admettre une déshydrogénation pure et simple entre deux molécules d'alcool.



Les autres produits proviennent d'une oxydation plus avancée de l'alcool sous l'influence du chlore en présence d'eau.

La formation de l'acétone est représentée par l'équation suivante :



L'acide formique et l'acide acétique prennent naissance par oxydation de cette acétone, il y a probablement en outre un peu d'acide carbonique.

Quant aux acides isobutyrique, chlorisobutyrique, oxyisobutyrique et méthacrylique, leur formation s'explique aisément.

§ III. — ACTION DU CHLORE EN PRÉSENCE DE CERTAINS AGENTS PARTICULIERS.

Carbonate de sodium. — Pour les mêmes raisons que dans l'expérience précédente, j'avais pensé employer le carbonate de sodium pour empêcher la formation d'acide

chlorhydrique produit par la réaction du chlore sur l'alcool isobutylique.

Dans un ballon contenant :

Alcool isobutylique..	200 ^{gr}
Carbonate de soude..	500
Eau	850

j'ai fait passer environ 150^{gr} de chlore, à une température de 50° à 60°. Dès le début, le carbonate de sodium dissous donne un abondant dépôt de bicarbonate. Pendant l'opération il se dégage continuellement un gaz, brûlant avec une flamme bordée de vert, que j'ai identifiée avec le chlorure de méthyle.

Le liquide soumis à la chloruration a été fractionné; mais, comme dans le cas précédent, il ne renferme pas de chlore et est constitué simplement par un mélange d'alcool isobutylique et d'isobutyrate d'isobutyle. Les produits de tête renfermaient une très faible quantité d'acétone et d'aldéhyde chlorisobutyrique α .

Le liquide aqueux évaporé et débarrassé de la majeure partie des sels par cristallisation, a été acidifié et épuisé par l'éther, mais il n'a donné qu'une très faible quantité d'acides.

Hypochlorite de sodium. — J'avais pensé essayer l'action du chlore en présence de soude caustique, mais, ce procédé revenant à faire au préalable de l'hypochlorite, j'ai préféré employer directement ce composé qui, d'ailleurs, n'a pas d'action immédiate. Les deux liquides étant insolubles l'un dans l'autre, pour favoriser le contact, j'ai abandonné pendant deux mois, dans des fioles à fond plat à grande surface, un volume d'alcool isobutylique avec quatre volumes d'hypochlorite. Au bout de ce temps, la couche inférieure était complètement décolorée et remplie de cristaux de chlorure de sodium. L'alcool formant la couche supérieure a été soumis à la distillation frac-

tionnée; il renfermait 25 pour 100 d'isobutyrate d'isobutyle.

On voit donc ici encore que la chloruration en milieu non acide donne simplement l'éther sans formation d'aldéhyde.

§ IV. — ACTION DU CHLORE A CHAUD. — CAS GÉNÉRAL.

L'action du chlore sur l'alcool isobutylique, lorsque la température du liquide abandonné à lui-même s'élève sous l'influence de la chaleur dégagée par la réaction, constitue une opération excessivement complexe. On voit en effet que tous les produits que j'ai signalés dans la chloruration soit de l'alcool absolu, soit de l'alcool étendu d'eau, peuvent prendre naissance; en outre, la réaction se complique rapidement sous l'influence de l'action à chaud sur les produits formés soit de l'alcool en excès, soit de l'eau éliminée.

L'action du chlore sur l'alcool isobutylique a déjà été étudiée dans ces conditions par M. Boquillon ⁽¹⁾ en 1885.

M. Boquillon opérait de la façon suivante : il faisait passer un courant rapide de chlore sec dans de l'alcool isobutylique placé dans une cornue refroidie par un courant d'eau; après douze heures, l'attaque se ralentissant, l'appareil était chauffé au bain-marie de façon à atteindre 100° en une dizaine d'heures; le courant de chlore n'étant pas arrêté pendant tout ce laps de temps.

Le liquide chloré neutralisé par un contact de douze heures avec de la chaux vive était alors soumis à la distillation fractionnée.

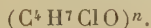
Dès le début de mon Travail, j'opérai d'une façon peu différente; je laissais simplement le liquide s'échauffer et

(1) BOQUILLON, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5^e série, t. XI, p. 654.

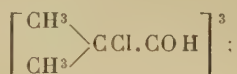
je n'employais pas la neutralisation, ayant reconnu comme M. Boquillon, d'ailleurs, qu'elle était inutile, les produits se décomposant en partie à la distillation en donnant de l'acide chlorhydrique.

M. Boquillon obtint trois produits principaux :

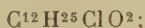
1° Un composé solide fondant à 106° qu'il reconnut être un polymère de l'aldéhyde isobutyrique monochlorée,



J'ai montré que ce composé n'était autre que la paraldéhyde chlorisobutyrique α



2° Un liquide distillant à 184°-186° qu'il donne comme l'acétal correspondant à l'aldéhyde isobutyrique chlorée



3° Un liquide distillant à 216°-218° dont il n'avait pas achevé l'étude et qu'il supposait être une combinaison d'aldéhyde isobutyrique chlorée et d'aldéhyde isobutyrique.

Je ne suis pas d'accord avec M. Boquillon sur l'identité de ces deux derniers composés.

En opérant comme j'ai indiqué précédemment, j'ai obtenu la série des corps suivants :

1° L'aldéhyde chlorisobutyrique α



que j'ai pu étudier non polymérisée, en neutralisant les produits légers ($x - 100^\circ$) dès le premier tour de fractionnement;

2° Une aldéhyde dichlorée



bouillant à 123°;

3° Un liquide bouillant à 183° que j'ai identifié avec l'isobutyrate d'isobutyle monochloré;

4° L'isobutyral diisobutylique monochloré (Eb. 218°) déjà étudié précédemment;

5° Un liquide distillant entre 228° et 231° que j'ai reconnu être l'isobutyrate d'isobutyle dichloré;

6° Un composé solide amorphe se déposant après le fractionnement dans les produits distillant vers 180° et que j'ai obtenu une fois ou deux seulement. C'est un polymère de poids moléculaire inconnu de l'acide méthacrylique;

7° Enfin des produits de décomposition gazeux, liquides et solides tels que : chlorure de méthyle, acide carbonique, oxyde de carbone, acides formique et acétique, acétone, etc. et, lorsque le chlore est en excès, et que les flacons laveurs sont au soleil, de l'éthane hexachloré



Avant de passer à la description des produits non étudiés, je ferai quelques remarques sur l'opération elle-même.

Comme je l'ai indiqué dans un Chapitre précédent, une fois la réaction en marche normale, il se produit de l'aldéhyde chlorisobutyrique α , ou plutôt l'alcool dichloré correspondant, lequel, en présence d'alcool inattaqué, donne de l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique; celui-ci, lorsque le liquide atteint une certaine température, donne, soit au contact de l'eau, soit au contact de l'alcool, l'isobutyral diisobutylique chloré.

Dans toutes ces réactions, une certaine quantité d'eau est éliminée et c'est grâce à cette eau, vraisemblablement,

qu'a lieu en même temps la formation d'isobutyrate d'isobutyle chloré. Sous l'influence de cette eau, le chlore agit comme oxydant en détruisant la molécule et donnant naissance aux acides carbonique, formique, acétique, à l'oxyde de carbone, à l'acétone, au chlorure de méthyle, etc.

Le mélange de produits que l'on obtient par chloruration est donc loin d'être simple, mais à la distillation il se complique encore; certains de ces composés perdent de l'acide chlorhydrique, lequel met en liberté une partie de l'acide chlorisobutyrique, lequel donne à son tour de l'acide méthacrylique



qui se polymérise à la longue.

Il est à remarquer que la quantité relative des produits varie considérablement d'une opération à l'autre, suivant que tel ou tel agent prédomine, suivant qu'à certains moments le courant de chlore est plus rapide ou que l'on chauffe davantage.

Enfin, au nombre des produits isolés dans ces conditions, les goudrons figurent pour une large part, la quantité obtenue pouvant varier entre 5 et 50 pour 100.

Je signalerai également que je n'ai jamais obtenu trace de chlorure d'isobutyle dans ces réactions.

La pureté des produits obtenus est donc très aléatoire, un certain nombre de ces composés ayant des points d'ébullition très voisins. Ceux-ci se trouvent donc faussés et variables d'une opération à l'autre; quant aux analyses, elles sont déplorables.

C'est dans ces mauvaises conditions que j'opérais, lorsque je m'aperçus qu'en refroidissant continuellement, et pour-

suivant l'action du chlore pendant longtemps à une lumière très vive, il se produisit à un moment donné un trouble dû à la séparation d'une substance liquide, constante comme propriétés et composition d'une opération à l'autre.

Ce composé fut identifié avec l'oxyde d'isobutyle dichloré dissymétrique, et grâce aux réactions de ce produit, je pus éclaircir la question. Je suis arrivé alors d'une façon détournée à préparer les mêmes produits que par action directe du chlore et dans un état de pureté beaucoup plus grand, ou tout au moins, connaissant leur nature, à purifier ceux-ci plus facilement.

Pour donner une idée de ces réactions, il me suffira de faire remarquer que j'ai caractérisé ainsi, tant en produits de chloruration directe qu'en produits de décomposition, *vingt-quatre corps différents* dont deux seulement étaient des dérivés dichlorés.

Aldéhyde isobutyrique dichlorée.

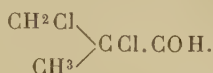
Une seule opération dans laquelle on a fait agir une grande quantité de chlore a permis d'obtenir ce composé. C'est un liquide incolore bouillant à 122°-123° et que j'ai eu en trop faible quantité pour indiquer avec certitude ses constantes physiques.

Analyse.

I.	Matière.....	gr 0,329
	Eau	0,135
	Acide carbonique.....	0,404
II.	Matière.....	0,209
	Chlorure d'argent	0,429
III.	Matière.....	0,205
	Chlorure d'argent	0,420

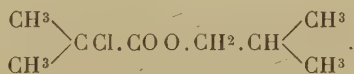
	Trouvé.			Théorie pour C ⁴ H ⁸ Cl ² O ² .
	I.	II.	III.	
C.....	33,5	»	»	34,05
H.....	4,6	»	»	4,25
Cl.....	»	50,8	50,7	50,35
O.....	»	»	»	11,35

Constitution. — Étant donnée la constitution de l'aldéhyde monochlorée, une seule formule peut être admise pour l'aldéhyde dichlorée qui en dérive évidemment par suite des conditions dans lesquelles elle a été obtenue :



Isobutyrate d'isobutyle monochloré.

Les portions 175°-190° d'un premier fractionnement étant agitées avec une lessive fortement alcaline pour neutraliser les acides chlorhydrique, chlorisobutyrique et autres ayant pris naissance pendant la réaction, et surtout détruire l'oxyde d'isobutyle dichloré qui pourrait subsister, donnent, après quelques tours de distillation, un liquide incolore, bouillant entre 182°-184°; ce liquide est l'*isobutyrate d'isobutyle monochloré*



Analyse.

	gr
I. Matière.....	0,204
Eau.....	0,161
Acide carbonique.....	0,400
II. Matière.....	0,301
Eau.....	0,235
Acide carbonique.....	0,592

III. Matière	0,262
Chlorure d'argent	0,2105
IV. Matière	0,295
Chlorure d'argent	0,234

	Trouvé.				Théorie pour $C^3H^{18}ClO^2$.
	I.	II.	III.	IV.	
C.....	53,4	53,6	»	»	53,8
H.....	8,7	8,7	»	»	8,4
Cl.....	»	»	19,8	19,6	19,9
O.....	»	»	»	»	17,9

Ce composé ne se forme qu'en faible quantité dans la chloruration à chaud de l'alcool isobutylique absolu, mais on l'obtient en plus grande abondance dès qu'une certaine quantité d'eau est ajoutée à l'alcool. Il se décompose légèrement à la distillation avec formation d'acide chlorhydrique; il se fait alors de l'acide méthacrylique qui se réunit dans les têtes de fractionnement où il ne tarde pas à se polymériser et se déposer sous forme de poudre blanche.

L'isobutyrate d'isobutyle chloré ainsi obtenu est un liquide bouillant à 183°, d'une odeur douce très agréable.

Densité.

Poids du liquide à 15°.....	12 ^{gr} ,2845
Poids de l'eau à 4°.....	12 ^{gr} ,4270

$$D_4^{15} = 0,988.$$

Indice de réfraction.

$$n_D \text{ à } 17^\circ = 1,435.$$

La constitution de ce corps a été établie par l'action de la potasse, les lessives concentrées l'attaquent énergiquement et donnent de l'alcool isobutylique facile à caractériser. Les eaux, acidulées par l'acide sulfurique et épuisées

par l'éther, abandonnent de l'acide oxyisobutyrique fusible à 78°.



Avec les alcalis solides ou la potasse alcoolique, on obtient un acide visqueux qui n'est autre que l'acide méthacrylique



lequel se transforme aisément en un produit de polymérisation solide, duquel j'ai déjà parlé et dont l'étude sera faite dans un paragraphe suivant.

Enfin, en modifiant les conditions, j'ai pu obtenir de l'acide chlorisobutyrique



mais ce composé était toujours mélangé des deux précédents acides.

Isobutyrate d'isobutyle dichloré.

Je n'ai obtenu ce composé que dans une seule opération, dans laquelle la chloruration avait été poussée très loin et qui m'avait déjà fourni l'aldéhyde isobutyrique dichlorée. Les portions 220- α , soumises à des fractionnements répétés, m'ont donné un maximum très net entre 228° et 231°.

Analyse.

I. Matière.....	0,306
Eau.....	0,184
Acide carbonique.....	0,502
II. Matière.....	0,271
Chlorure d'argent.....	0,366
III. Matière.....	0,290
Chlorure d'argent.....	0,393

	Trouvé.			Théorie pour $C^4H^{14}Cl^2O^2$.
	I.	II.	III.	
C.....	44,7	»	»	45,1
H.....	6,7	»	»	6,6
Cl.....	»	33,4	33,5	33,3
O.....	»	»	»	15,0

L'isobutyrate d'isobutyle dichloré est un liquide d'une odeur agréable rappelant celle du dérivé monochloré; il bout à 229°.

Densité.

Poids du liquide à 15°	14,3503
Poids de l'eau à 4°	12,4270

$$D_4^{15} = 1,155.$$

Traité par les alcalis, cet éther donne de l'alcool isobutylique; il correspond donc à l'acide dichloré et répond à la formule de constitution suivante :



Acide méthacrylique polymérisé



J'ai obtenu ce composé de quatre façons différentes :

1° Par l'action du chlore sur l'alcool isobutylique à chaud. Dans une ou deux opérations, les produits distillant vers 180° laissaient déposer, au bout de quelques jours, une substance amorphe, insoluble dans tous les réactifs (excepté l'eau). J'ai essayé plusieurs fois, à cette époque, de préparer ce composé, mais, étant dû à des actions secondaires que je n'avais pu encore préciser, je n'ai pas réussi ;

2° Par action de la soude alcoolique sur l'isobutyrate d'isobutyle chloré, j'obtins un produit que je pensais être l'acide oxyisobutyrique; en chauffant au bain-marie pour chasser l'éther ayant servi à l'épuisement, ce liquide, qui était vraisemblablement de l'acide méthacrylique, se prit subitement en une masse analogue à celle obtenue dans le cas précédent;

3° En abandonnant pendant longtemps (dix-huit mois environ), la portion 160-180 des acides obtenus par action du chlore sur l'alcool isobutylique, en présence d'un grand excès d'eau, le liquide se solidifia en partie, en donnant un produit qui, lavé à l'éther, se présentait sous forme d'une poudre blanche amorphe analogue aux précédentes;

4° Ayant encore abandonné des acides provenant de l'action d'une lessive de soude sur l'isobutyrate d'isobutyle chloré, et dont je ne pouvais rien espérer tellement le fractionnement était mauvais, je pus recueillir un polymère de l'acide méthacrylique différent comme aspect des précédents; après avoir été lavé à l'éther pour enlever les acides non transformés, il se présentait comme une matière gommeuse, élastique, laquelle, après dissociation dans le vide, avait l'apparence des gommess naturelles.

Ce polymère, sous quelque forme qu'il se présente, est insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone, l'acide acétique, etc. Il se dissout à la longue dans l'eau et se dépose, par évaporation, en lamelles cornées.

Les échantillons 1 et 3 ont donné à l'analyse :

I. Matière	gr 0,182
Eau	0,121
Acide carbonique.....	0,366
II. Matière	0,180
Eau.....	0,124
Acide carbonique.....	0,367

	Trouvé.		Théorie pour (C ⁵ H ⁸ O ²) ⁿ .
	I.	II.	
C	54,9	55,5	55,8
H	7,3	7,2	7,0
O	»	»	37,2

Je n'ai pas isolé l'acide méthacrylique lui-même



il a d'ailleurs été indiqué déjà, ainsi que son polymère dont le poids moléculaire ne peut être obtenu à cause de son insolubilité.

Analyse des gaz obtenus dans l'action à chaud.

Dans une opération faite en employant le chlore liquide, j'ai pu constater la formation d'une certaine quantité de gaz troublant l'eau de chaux et brûlant; après lavage à la potasse, avec une flamme bleue bordée de vert. Ces réactions indiquent la présence d'un gaz chloré et d'acide carbonique.

La majeure partie de ces gaz est formée d'oxyde de carbone, absorbable par le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal; le résidu, lavé avec un alcali, brûle avec une flamme bordée de vert, il est constitué par du chlorure de méthyle.

Voici l'analyse de deux échantillons de ce gaz :

	I.	II.
	^{cc}	^{cc}
Volume total	15,0	13,9
» après action de KOH.	13,2	12,3
» après action de Cu ² Cl ² acide ..	0,6	0,5

Ce qui donne :

	I.		II.	
	Pour		Pour	
	100.		100.	
Acide carbonique....	cc 1,8	soit 12	cc 1,6	soit 11,5
Oxyde de carbone...	12,6	» 84	11,8	» 84,9
Chlorure de méthyle.	0,6	» 4	0,5	» 3,6

La présence d'oxyde de carbone et de chlorure de méthyle provient de la destruction de la molécule par oxydation. L'oxyde de carbone forme du chlorure de carbonyle lequel est décomposé par l'eau en acides carbonique et chlorhydrique.

DEUXIÈME PARTIE.

ALCOOLS SECONDAIRES ET TERTIAIRES.

CHAPITRE I.

ALCOOL ISOPROPYLIQUE.

L'action du chlore sur l'alcool isopropylique ou diméthylcarbinol, n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucun Travail; l'action du brome sur ce même produit a été, au contraire, étudiée successivement par MM. Friedel, Linemann et Étard, je reviendrai ultérieurement sur leurs résultats pour les comparer à ceux obtenus avec le chlore.

Lorsque l'on fait passer, même à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans l'alcool isopropylique, le gaz est absorbé immédiatement en produisant un échauffement considérable, il est nécessaire de refroidir très énergiquement dès le début; l'alcool conserve sa limpidité et sa transparence. Peu à peu l'action se ralentit, le produit

fractionné donne de l'alcool, puis le thermomètre s'élève rapidement à 170° et la majeure partie du liquide distille entre 180° et 185° .

L'alcool inattaqué, saturé d'acide chlorhydrique commence à bouillir vers 65° , il ne renferme ni acétone (éb. 56°), ni chlorure d'isopropyle (éb. 35°); soumis de nouveau à l'action du chlore, l'attaque a été très énergique, puis s'est calmée; un nouveau fractionnement m'a donné une nouvelle quantité du produit 180° - 185° .

Il semble donc que la dilution de l'alcool par le produit chloré et l'acide chlorhydrique calme et régularise la réaction; on a donc tout intérêt à ne plus refroidir lorsque l'attaque cesse, l'alcool s'échauffe légèrement, l'acide chlorhydrique se dégage et l'on peut ainsi chlorer la presque totalité. Dans ces conditions, il arrive un moment où le liquide se trouble, puis se sépare en deux couches: la couche inférieure étant formée du produit chloré et la couche supérieure du liquide inattaqué, saturé d'acide chlorhydrique, et tenant, en dissolution, une certaine quantité de liquide formant la couche inférieure; en continuant la chloruration, on voit peu à peu cette couche inférieure augmenter aux dépens de l'autre.

Dans l'opération principale, faite en vue d'obtenir une certaine quantité du produit intéressant, je suis parti de 100^{gr} d'alcool isopropylique pur bouillant à 83° , ayant une densité $D_4^{15} = 0,788$ et un indice de réfraction n_D à 16° , $5 = 1,385$.

J'ai fait agir, sur cette quantité d'alcool, 500^{gr} de chlore, les deux couches obtenues, comme je l'ai indiqué plus haut, pesaient respectivement:

Couche supérieure.....	16 ^{gr}
Couche inférieure.....	300 ^{gr}

Cette dernière, soumise au fractionnement de 5° en 5° , a donné, après cinq tours:

$x-170$	18 ^{gr}
170-175.....	6
175-180.....	20
180-185.....	115
185-190.....	55
190- x	15

Ce nombre de distillations était d'ailleurs parfaitement inutile, le fractionnement n'ayant pas sensiblement varié après le second tour.

Le composé, ainsi obtenu, possède les propriétés des acétones; il réduit à froid l'azotate d'argent ammonio-potassique, le permanganate de potassium, la liqueur de Fehling, etc.; il ne colore pas le bisulfite de rosaniline et se combine à l'hydroxylamine et à la phénylhydrazine.

Soumis à l'analyse, il a donné :

I. Matière.....	0,321 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,211
Eau.....	0,0405
II. Matière.....	0,333
Acide carbonique.....	0,222
Eau.....	0,0455
III. Matière.....	0,1665
Chlorure d'argent.....	0,484
IV. Matière.....	0,203
Chlorure d'argent.....	0,5905
V. Matière.....	0,186
Chlorure d'argent.....	0,548

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	17,9	18,2	»	»	»
H.....	1,4	1,5	»	»	»
Cl.....	»	»	71,9	71,9	72,3
O.....	»	»	»	»	»

	Théorie.		
	$C^2H^3Cl^3O.$	$C^2H^3Cl^4O.$	$C^2HCl^6O.$
C.....	22,28	18,37	15,62
H.....	1,86	1,02	0,43
Cl.....	66,95	72,45	77,01
O.....	9,91	8,16	6,94

Ces nombres indiquent l'acétone tétrachlorée; dans aucun cas, je n'ai obtenu d'acétone chlorée inférieure, même dès le début de l'action du chlore.

Constitution de l'acétone tétrachlorée.

La théorie prévoit l'existence de deux acétones tétrachlorées isomères : l'un de constitution dissymétrique



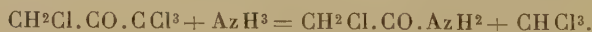
l'autre de constitution symétrique



Il était intéressant de voir si le produit bouillant à 183°, que j'avais obtenu, était formé uniquement d'une de ces deux acétones ou de leur mélange.

Bischoff ⁽¹⁾ avait établi la constitution du composé dissymétrique par formation de phénylcarbylamine avec la soude et l'aniline; j'ai pu constater cette réaction, mais si elle indiquait la présence de l'une des acétones, elle était insuffisante pour prouver la pureté du produit.

D'autre part, M. Cloëz ⁽²⁾ a montré que l'action de l'ammoniaque sur cette même acétone donnait du chloroforme et de la monochloracétamide, d'après l'équation



⁽¹⁾ BISHOFF, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, 1329.

⁽²⁾ CH. CLOEZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. IX, p. 145.

En appliquant cette réaction même avec des solutions très étendues, j'ai pu constater, en effet, la présence du chloroforme que j'ai caractérisé par son odeur et ses réactions, mais sans pouvoir en recueillir; il se forme de grandes quantités de chlorhydrate d'ammoniaque et de goudrons; la solution évaporée à sec cède à l'éther un produit cristallisant en fines aiguilles fusibles à 114° , point de fusion de l'acétamide, et présentant, à un haut degré, le phénomène de la surfusion; ce produit étant encore en trop faible quantité pour l'analyser.

Pour établir la constitution d'une façon plus certaine, j'ai eu recours à l'action des alcalis. La lessive concentrée de potasse ou de soude réagit d'une façon destructive sur les acétones chlorées comme cela a été déjà indiqué; mais, en employant des solutions étendues au dixième, j'ai remarqué que la réaction était beaucoup plus nette et plus intéressante. Malgré cette dilution, la solution s'échauffe sensiblement et brunit un peu, l'odeur de la chloracétone disparaît et est remplacée par celle du chloroforme; on agite vigoureusement pendant un certain temps pour que l'action de l'alcali soit complète; le liquide qui se dépose à la partie inférieure, séché sur du carbonate de potassium, distille complètement entre 59° et 61° . Ce liquide est formé uniquement de chloroforme sans chlorure de méthylène, ce qui amène à considérer le produit résultant de l'action du chlore sur l'alcool isopropylique, comme formé exclusivement d'acétone tétrachlorée dissymétrique.

D'autre part, la liqueur alcaline, portée à l'ébullition pour la débarrasser du chloroforme, a été épuisée par l'éther après acidification et refroidissement; j'ai obtenu ainsi un acide liquide, incristallisable, distillant entre 191° et 193° , et donnant à l'analyse :

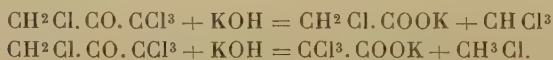
Matière.....	0,408
Chlorure d'argent.....	0,852
Chlore	51,6 %.

Or, l'acide monochloracétique qui est solide, exige $\text{Cl} = 37,6$ et l'acide dichloracétique 55,0 pour 100; le corps obtenu semblerait donc répondre, par son analyse et ses propriétés à l'acide dichloracétique CCl_2COOH , ce qui amènerait à penser que cette acétone chlorée est symétrique; résultat de prime abord en contradiction avec le précédent. Mais il n'en est rien; on sait en effet que le mélange d'acide monochloracétique (point de fusion 63°) et d'acide trichloracétique (point de fusion 55°), constitue un liquide incristallisable même à basse température, répondant par ses propriétés à l'acide chloré intermédiaire. La différence entre les points d'ébullition de ces trois acides, n'est d'ailleurs que de 4° ou 5° .

En chauffant un peu de l'acide obtenu avec un excès de potasse, on ne tarde pas à constater la présence du chloroforme, que l'on peut d'ailleurs mettre en évidence plus facilement, par la formation de phénylcarbylamine, au moyen d'un peu d'aniline.

Cette réaction montre la présence du groupement CCl_3 . L'acide obtenu est donc formé d'un mélange d'acides monochloracétique et trichloracétique en quantités à peu près équivalentes; le dosage de chlore indique un léger excès du premier.

Il résulte de ces faits que le produit de l'action du chlore sur l'alcool isopropylique, est l'acétone tétrachlorée dissymétrique, sur laquelle les alcalis peuvent agir de deux façons différentes.



Propriétés de l'acétone tétrachlorée dissymétrique.

Cette acétone a été indiquée par Bouis, et étudiée par M. Ch. Cloëz⁽¹⁾, qui l'obtenait comme terme final de

(¹) CH. CLOEZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. IX, p. 145.

l'action prolongée du chlore sur l'acétone à la lumière diffuse. Il fallait alors l'extraire par distillation fractionnée dans le vide et le produit obtenu noircissait rapidement. Par l'action du chlore sur l'alcool propylique on l'obtient directement pure; un échantillon préparé en mai 1892 a conservé depuis sa limpidité parfaite. Par cette voie, l'acétone $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{CCl}_3$ peut être obtenue aisément en grande quantité.

Les propriétés physiques que j'ai trouvées pour cette chloracétone sont un peu différentes de celles admises jusqu'ici.

Point d'ébullition 183°

Indice de réfraction.

n_D à 18° = 1,497.

Densité (indiquée, 1,48).

Poids de l'acétone à 15° 69^{gr},353

Poids de l'eau à 4° 42^{gr},711

$D^{15}_4 = 1,624$.

Cette acétone possède une odeur peu sensible à cause de sa faible tension de vapeur, mais cette odeur se fait vivement sentir, et son action sur les muqueuses est alors très irritante, si on la dilue avec un peu d'éther. Elle est liquide à — 21°; mise en présence de l'eau elle donne, du jour au lendemain, un hydrate cristallisé répondant à la formule

$\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^4\text{O} . 4\text{H}^2\text{O} .$ (Cl = 52,8; théorie 53,4).

Cet hydrate fond à 46° (au lieu de 39° nombre indiqué).

M. Friedel (¹), en faisant réagir le brome sur l'alcool isopropylique, a obtenu du bromure d'isopropyle et un mélange d'acétone tri et tétrabromées mais sans bromo-

(¹) CH. FRIEDEL, *Bull. Soc. chim.*, t. III, p. 250.

forme, dont la présence dans les produits de cette réaction avait été signalée par Linnemann⁽¹⁾.

M. Étard⁽²⁾, par ce même procédé, a obtenu seulement du bromure d'isopropyle et de la tribromacétone dissymétrique, qui paraît le premier produit formé dans cette réaction, d'ailleurs assez difficile à limiter, l'opération se faisant à une douce chaleur.

Avec le chlore, l'action est donc plus avancée; non seulement un des groupements méthyle a son hydrogène totalement substitué par le chlore, comme dans l'action analogue du brome, mais le second lui-même est directement attaqué.

Enfin, l'opération ayant lieu à froid, il n'y a pas éthérification de l'alcool.

CHAPITRE II.

ALCOOL OCTYLIQUE.

L'action des halogènes sur l'alcool octylique secondaire, ou méthylhexylcarbinol



n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune recherche.

Un courant rapide de chlore est absorbé immédiatement par cet alcool, le liquide se colore en rouge dès les premiers instants puis passe au jaune citron, mais sans que la décoloration arrive à être complète. L'attaque devient de moins en moins énergique, au fur et à mesure que l'alcool se trouve dilué par le produit de la réaction; il faut finalement chauffer au bain-marie le ballon dans lequel

(1) E. LINNEMANN, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVI, p. 137.

(2) A. ÉTARD, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXIV, p. 753.

s'effectue la chloruration, bien que des prises d'essai indiquent toujours la présence d'un excès d'alcool.

Vers la fin le liquide se trouble et on retrouve une faible quantité d'eau (0,1 pour 100 environ), due probablement à ce que l'alcool secondaire renferme une minime proportion d'alcool primaire ou tertiaire.

Le résultat de l'opération ne peut être fractionné à la pression ordinaire ; il se décompose en donnant des produits irritant fortement les yeux. La distillation dans le vide s'impose, encore n'est-elle pas aisée ; le liquide excessivement visqueux soubresaute violemment quelles que soient les précautions employées ; il faut le fractionner par petites portions dans des appareils spacieux.

En opérant ainsi, 350^{gr} d'alcool octylique bouillant à 177° et ayant une densité $D_{4}^{17} = 0,824$ et un indice de réfraction n_D à 17° = 1,430, ont absorbé 980^{gr} de chlore et fourni 780^{gr} de produit brut, lequel après deux fractionnements dans le vide a donné :

$x-150^{\circ}$	55 ^{gr}
150-160.....	65
160-170.....	120
170-180.....	213
180-190.....	70

Deux ou trois distillations ultérieures m'ont fourni finalement environ 200^{gr} de produits distillant entre 172° et 177° sous la pression de 15^{mm}.

Ce liquide réduit à froid la liqueur de Fehling, le permanganate de potassium, l'azotate d'argent ammonio-potassique ; il se combine avec la phénylhydrazine et ne colore pas le bisulfite de rosaniline. Ses propriétés sont celles des acétones chlorées.

Analyses.

I. Matière.....	0,452 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,5495
Eau.....	0,142

II. Matière.....	0,236
Chlorure d'argent	0,555
III. Matière	0,188
Chlorure d'argent	0,445

	Trouvé.			Calculé pour.	
	I.	II.	III.	C ⁸ H ¹¹ Cl ⁵ O	C ⁸ H ¹² Cl ⁴ O.
C.....	32,6	»	»	32,0	36,1
H.....	3,5	»	»	3,6	4,5
Cl.....	»	58,2	58,5	59,1	53,4
O.....	»	»	»	5,3	6,0

Ce composé est donc une pentachloracétone octylique ; les nombres un peu faibles pour le dosage du chlore, proviennent d'une légère décomposition ; même par distillation dans le vide, les goudrons se forment en certaine quantité et expliquent cette perte de chlore.

Constitution de l'acétone octylique pentachlorée.

J'ai appliqué à cette acétone, pour en déterminer la constitution, les mêmes réactions qu'au produit résultant de l'action du chlore sur l'alcool isopropylique.

Chauffée avec de la potasse et de l'aniline, elle donne de la phénylcarbylamine, mais l'ammoniaque ne paraît avoir aucune action à froid.

Les alcalis, même très étendus, agissent au contraire énergiquement ; au lieu de donner simplement du chloroforme, il se forme une huile sirupeuse non distillable, même dans le vide. En outre, l'acide que l'on peut extraire par l'éther après acidification de la solution, ne peut être non plus distillé ; il est encore plus visqueux que le produit précédent.

Étant donnée la formation de chloroforme et de phénylcarbylamine, on peut admettre la présence de CCl³, à côté du groupement cétonique CO. Quant aux deux autres

atomes de chlore, il est peu probable qu'ils soient séparés et éloignés de CO ; la formule qui paraît devoir le mieux convenir à ce corps est donc la suivante :



Propriétés de l'acétone octylique pentachlorée.

L'acétone octylique pentachlorée est un liquide incolore, oléagineux, bouillant à 174° sous la pression de 15^{mm}, et incongelable à -21°.

Densité.

Poids du liquide à 15°.....	59 ^{gr} ,830
Poids de l'eau à 4°.....	42 ^{gr} ,711

$$D_4^{15} = 1,401.$$

Indice de réfraction.

$$n_D \text{ à } 21^\circ = 1,506.$$

Le liquide possède une odeur très persistante et excessivement désagréable; il produit au goût la sensation d'un corps huileux insipide, suivie bientôt, malgré son insolubilité, d'une saveur poivrée très forte et tenace.

Ses propriétés chimiques sont celles des acétones et ont été indiquées précédemment.

CHAPITRE III.

ALCOOL AMYLIQUE TERTIAIRE.

ACTION DU CHLORE A L'ÉBULLITION ET A LA LUMIÈRE DIFFUSE.

L'action du chlore sur l'hydrate d'amylène a été étudiée par Wurtz en 1864; le seul produit qu'il retira fut le chlorure d'amyle tertiaire $(\text{CH}^3)^2.\text{CCl}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$; il remarqua également la formation de chlorure d'amylène $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Cl}^2$.

Lorsque l'on fait passer un courant de chlore sec dans le diméthyléthylcarbinol, à froid et à la lumière diffuse, il

n'y a aucune action entre le métalloïde et l'alcool; celui-ci dissout simplement le gaz (10 pour 100 environ) en se colorant fortement en jaune. Si, au contraire, on opère à l'ébullition, l'attaque est énergique, l'absorption du chlore immédiate, il ne se dégage de l'appareil absolument aucun gaz.

Au bout d'un certain temps, le liquide se trouble, puis se sépare en deux couches; la plus dense est formée d'eau renfermant un peu d'acide chlorhydrique; la partie supérieure est un mélange assez complexe renfermant, à côté d'alcool inattaqué, divers composés chlorés. En soumettant ce liquide au fractionnement au moyen d'une colonne Lebel à 5 boules, j'ai pu séparer les fractions suivantes : 85°-95°, 95°-105°, 125°-140°, 170°-180°.

Fraction 85°-95°.—Soumis à la distillation fractionnée, ce liquide ne peut être amené à bouillir à point fixe; il renferme, en effet, deux produits: le chlorure d'amyle tertiaire et un amylène chloré que l'on peut facilement séparer par agitation avec l'eau de brome en solution assez étendue pour éviter la formation de produits de substitution. Par entraînement à la vapeur d'eau, le chlorure d'amyle passe dès le début, après dessiccation au moyen du carbonate de potassium, il a fourni le fractionnement suivant :

$x-84^{\circ}$	5^{gr}
84-85	17
85-86	16
86-88	4
88-90	0,5

La partie passant aux environs de 85° a donné à l'analyse :

I. Matière	0,321
Eau	0,312
Acide carbonique	0,674
II. Matière	0,079
Chlorure d'argent	0,095

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{11}Cl$.
C.....	57,3	56,3
H.....	10,8	10,4
Cl.....	29,7	33,3

Le liquide non entraîné par la vapeur d'eau a été soumis à la distillation fractionnée dans le vide, la majeure partie bout entre 94° et 97° sous la pression de 15^{mm} .

Analyse.

Matière	0,353
Eau.....	0,298
Acide carbonique.....	0,118

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^9ClBr^2$.
C.....	23,0	22,7
H.....	3,7	3,4

Ce pentane chlorobromé est un liquide légèrement visqueux, excessivement réfringent. Il bout à 215° - 217° en brunissant par suite d'une légère décomposition. Sous la pression de 15^{mm} , il distille complètement incolore à 95° .

Densité.

Poids de substance à 15°	18,073
Poids de l'eau à 4°	9,956

$$D_4^{15} = 1,8153.$$

Indice de réfraction.

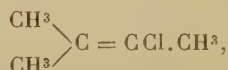
$$n_D \text{ à } 19^{\circ} = 1,535.$$

La constitution de ces produits est facile à établir, le mélange primitif décompose le permanganate de potassium en solution étendue et froide, le liquide filtré réduit le nitrate d'argent ammonio-potassique et présente tous les

caractères de l'acétone; traitée par l'iode en présence d'un alcali, il se forme un abondant dépôt d'iodoforme.

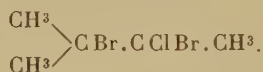
Après l'action du brome, le produit inattaqué bout avec une régularité parfaite à 85°; il donne avec les alcalis de l'hydrate d'amylène; le permanganate alcalin l'oxyde, mais l'action est fort longue et nécessite plusieurs jours, de sorte que, même au cas où il se formerait transitoirement de l'acétone, celle-ci ne peut être retrouvée, le permanganate la transformant en acides acétique et formique (CO²). La constitution du chlorure d'amyle tertiaire (CH³)₂.CCl.CH³.CH³ est donc bien évidente.

La réduction immédiate du permanganate, constatée sur le mélange primitif avant l'action du brome, est donc due au composé non saturé répondant à la formule



lequel a été décrit par M. Béhal ⁽¹⁾ qui l'obtenait à côté d'autres produits en traitant, par le perchlorure de phosphore, la méthylisopropylcétone.

Le composé résultant de l'action du brome sur le composé primitif répond de ce fait à la formule



Avant d'aller plus loin, je ferai remarquer combien l'analyse du chlorure d'amyle tertiaire est défectueuse; la somme : carbone, hydrogène, donne 96,8; il reste donc 3,2 pour 100 d'oxygène probablement; il en est de même pour toute la série des composés obtenus. Pour élucider la question au sujet du chlorure d'amyle tertiaire, j'en ai préparé un échantillon par éthérification de l'hydrate

(1) BÉHAL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XV, p. 284.

d'amyène au moyen d'un courant de gaz chlorhydrique. Cet échantillon présentant les mêmes propriétés physiques que le précédent a donné à l'analyse :

I. Matière.....	0,334 ^{gr}
Eau.....	0,310
Acide carbonique.....	0,688
II. Matière.....	0,170
Chlorure d'argent.....	0,230

	Trouvé.	Théorie.
C.....	56,2	56,3
H.....	10,3	10,3
Cl.....	33,4	33,3

Ce produit est donc pur. Les constantes physiques que j'en ai obtenues sont les suivantes :

Ébull.....	86°
Densité.....	D ₄ ¹⁵ = 0,8706
Indice de réfraction.....	n _D à 16° = 1,407

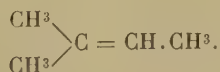
Fractions supérieures. — Les fractions supérieures, à part 95°-105° formée d'alcool inattaqué, sont constituées par des dérivés chlorés de l'isopentane (2-méthylbutane)



Dichloropentane C⁵H¹⁰Cl². — Se trouve dans la partie 130°-140°; ce dérivé se sépare très difficilement de l'alcool inattaqué, il est identique avec l'amyène chloré



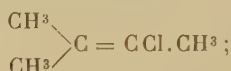
obtenu par l'action directe du chlore sur le triméthyl-éthylène



Constantes physiques.

Ébull.....	137°
Densité.....	$D_4^{15} = 1,068$
Indice de réfraction.....	n_D à 18° = 1,445

Trichloropentane $C^5H^9Cl^3$. — Il forme la fraction 170°-180°, il n'a pas été indiqué et résulte de l'action du chlore sur le chlorure d'amyène.

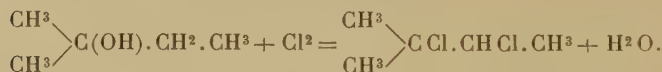


sa constitution est donc la suivante :

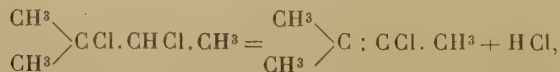
*Constantes physiques.*

Ébull.....	176°
Densité.....	$D_4^{15} = 1,215$
Indice de réfraction.....	n_D à 21° = 1,472

Marche de la réaction. — Elle est aisée à comprendre. Le chlore agit sur l'alcool amylique tertiaire en donnant par élimination le bichlorure d'amyène :



Ce dernier produit perd de l'acide chlorhydrique en donnant l'amyène chloré.



lequel peut alors fixer Cl^2 . La présence de l'eau paraît nécessaire pour produire cette décomposition ; en effet, le bichlorure d'amyène distille sans perte sensible d'acide chlorhydrique.

L'acide mis en liberté saponifie alors l'alcool en excès en donnant du chlorure d'amylique tertiaire, lequel constitue la majeure partie des produits obtenus.

Je répéterai au sujet de ces composés une remarque déjà signalée par Wurtz à propos du chlorure d'amylique : c'est que, à l'analyse, ils renferment tous de l'oxygène, dont la présence ne peut guère être expliquée qu'en admettant que ces produits retiennent de l'hydrate d'amylique.

ACTION DU CHLORE A FROID EN PRÉSENCE DES RAYONS SOLAIRES.

Dans ces conditions l'attaque de l'alcool amylique se fait très bien; il faut refroidir le récipient dans lequel se fait l'opération, le principal produit obtenu est le dichlorure d'amylique $C^5H^{10}Cl^2$. L'eau qui se dépose contient de l'acide chlorhydrique en très faible quantité. Les autres dérivés ne sont également qu'en proportion insignifiante.

ACTION DU CHLORE A L'ÉBULLITION EN PRÉSENCE D'UN GRAND EXCÈS D'EAU.

J'ai fait passer un courant rapide de chlore dans un mélange de 100^{gr} d'alcool amylique tertiaire et 200^{gr} d'eau à la température de l'ébullition. La couche supérieure, formée par l'hydrate d'amylique, a augmenté peu à peu de densité et est tombée finalement à la partie inférieure.

Les produits obtenus ont été distillés une première fois dans le vide, puis fractionnés à la pression ordinaire; ils ne renfermaient qu'une quantité insignifiante d'amylique chloré C^5H^9Cl et de dichlorure d'amylique $C^5H^{10}Cl^2$; la majeure partie était formée du dérivé chloré distillant à 170°-180° et de produits plus élevés, se décomposant facilement à l'ébullition.

Il n'y avait pas trace de chlorure d'amylique tertiaire, ce

qui n'a rien d'étonnant, l'acide chlorhydrique formé étant immédiatement dilué par le grand excès d'eau.

La partie aqueuse renfermait en abondance de l'acétone, des acides acétique, formique. En outre, pendant l'opération, il s'était dégagé de l'acide carbonique.

Cet essai avait été entrepris dans le but d'étudier l'action oxydante du chlore dans ces conditions, sur l'alcool amylique tertiaire.

CONCLUSIONS.

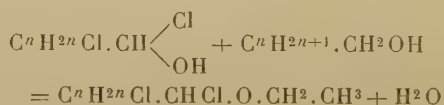
Les conclusions que j'ai pu tirer des recherches précédentes peuvent se résumer ainsi :

I. *Alcools primaires.* — *a.* Le chlore réagissant sur l'alcool méthylique donne par substitution son dérivé monochloré, lequel fournit, par déshydratation, de l'oxyde de méthyle dichloré symétrique.

b. Avec les autres alcools, il se forme directement un dérivé dichloré (aldéhyde monochlorée par perte de HCl)



lequel se combine par perte d'eau avec l'alcool en excès



en donnant un oxyde dichloré dissymétrique.

Cette loi est absolument générale; je l'ai vérifiée, en effet, avec les alcools éthylique, propylique, isobutylique et isoamylique.

Ce dernier alcool se comporte comme les précédents; malheureusement, l'oxyde dichloré et tous les produits qui

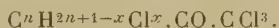
en dérivent se décomposent par distillation même dans le vide; l'aldéhyde elle-même, que j'ai pu caractériser par ses propriétés éminemment réductrices et sa combinaison bisulfite, distille fortement colorée, sous la pression de 15^{mm}. L'étude de la chloruration de l'alcool amylique m'a paru d'autant moins intéressante que le produit pur commercial est un mélange de plusieurs isomères.

c. Lorsque la chloruration se fait dans un milieu alcalin neutre ou à peine acide, il n'y a pas formation de dérivés aldéhydiques, mais production de l'éther correspondant à l'alcool employé.

d. L'action du chlore à chaud donne, à côté des aldéhydes chlorées, des composés du type acétal, en même temps qu'il y a formation d'oxyde de carbone et de gaz chlorés, par suite de destruction de la molécule.

Enfin, j'ai déduit de l'ensemble de ces faits une théorie de la préparation du chloral, dont j'ai vérifié les points principaux.

II. *Alcools secondaires*. — Le chlore donne, avec cette classe d'alcools, *directement* des acétones chlorées; les deux que j'ai étudiés du type $C^nH^{2n+1}.CH(OH).CH^3$ m'ont fourni des composés répondant à la formule



III. *Alcools tertiaires*. — Avec l'hydrate d'amylène, le chlore donne, par élimination d'eau, un dichloropentane qui, par perte d'acide chlorhydrique, se transforme en amylène chloré sur lequel le métalloïde réagit à son tour, tandis que l'acide chlorhydrique éthérifie l'alcool en excès en donnant du chlorure d'amyle tertiaire.

Ces réactions, faites sur les premiers termes de la série grasse, m'ont fourni un grand nombre de produits déjà connus que j'ai eu à identifier; j'ai obtenu, en outre,

quelques produits intéressants non encore signalés, et dont voici les principaux :

Aldéhyde chloropropionique α	$\text{CH}^3.\text{CH Cl}.\text{CO H}.$
Aldéhyde chlorisobutyrique α	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Cl}.\text{CO H}.$
» dichlorisobutyrique.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \text{Cl} \end{array} \text{C Cl}.\text{CO H}.$
Oxyde de propyle dichloré dissymétr.	$\text{CH}^3.\text{CH Cl}.\text{CH Cl}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3.$
» d'isobutyle »	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Cl}.\text{CH Cl}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2.$
Chloropropional dipropylique.....	$\text{CH}^3.\text{CH Cl}.\text{CH}^2.(\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3)^2.$
Chlorisobutyral diisobutylique.....	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Cl}.\text{CH}^2.(\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2)^2.$
Isobutyrate d'isobutyle monochloré..	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Cl}.\text{CO O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2.$
» » dichloré.....	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \text{Cl} \end{array} \text{C Cl}.\text{CO O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2. \begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \text{Cl} \end{array}.$
Pentachloracétone octylique.....	$\text{C}^8\text{H}^{11}.\text{CCl}^2.\text{CO}.\text{CCl}^3.$
Trichloropentane.....	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Cl}.\text{C Cl}^2.\text{CH}^3.$
Chlorodibromopentane, etc.....	$(\text{CH}^3)^2.\text{C Br}.\text{C Cl Br}.\text{CH}^3.$

Quelques-uns de ces produits, notamment les aldéhydes propionique et isobutylique chlorées, peuvent devenir le point de départ de recherches intéressantes que je me propose de poursuivre.

Vu et approuvé :

Paris, le 29 janvier 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 29 janvier 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Méthodes de mesure des indices de réfraction.

Vu et approuvé :

Paris, le 29 janvier 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 29 janvier 1896.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
2249 Quai des Grands-Augustins, 55.
